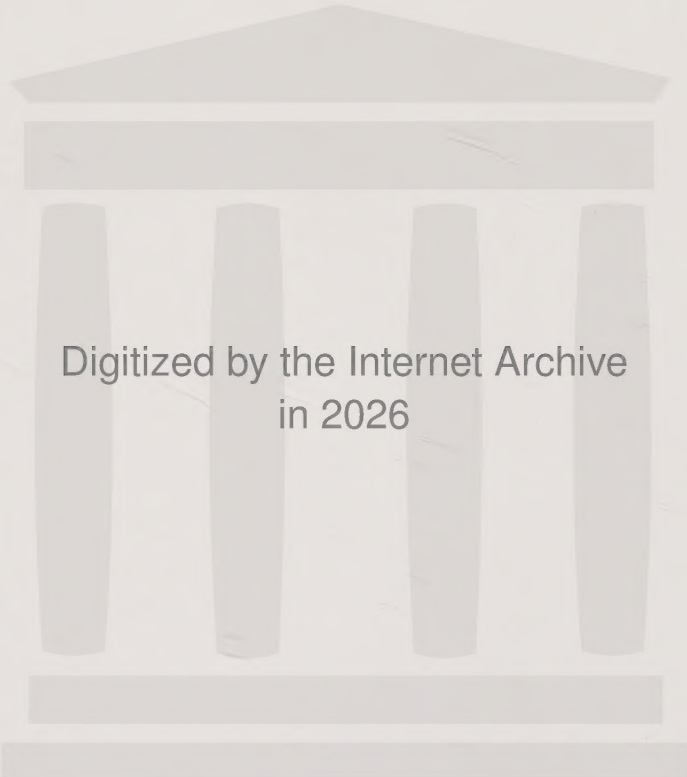


Carbanionen-Umlagerung
durch intramolekulare 1, ω -Protonenverschiebung

von
Michael Passlack
—
aus
Hochdorf/Esslingen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546213_0035

Carbanionen-Umlagerung
durch intramolekulare 1, ω -Protonenverschiebung

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Michael Passlack

aus

Hochdorf/Esslingen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung:

18. 5. 1979

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter:

Professor Dr. A. Maercker

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg begonnen und ab Mai 1975 bis August 1978 am Lehrstuhl für organische Chemie der Gesamthochschule Siegen fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. M a e r c k e r danke ich für die Überlassung des Themas, seine freundliche Unterstützung der Arbeit und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

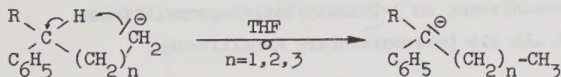
Herrn Prof. Dr. G. H e s s e und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen möchte ich für die finanzielle Unterstützung meinen Dank aussprechen.

Meinen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Fräulein M. E c k e r s , die im Rahmen einer Staatsexamensarbeit die Reaktionen der ω -Trimethylsilyl-alkyllithiumverbindungen untersuchte und damit meine Arbeit unterstützte.

ZUSAMMENFASSUNG

Während bei Carbeniumionen die intramolekulare Wanderung von Wasserstoff zum Nachbaratom (Hydridverschiebung) weit verbreitet und auch gut untersucht ist, konnten entsprechende Umlagerungen bei Carbanionen bisher nicht beobachtet werden. Die Ursachen hierfür sind stereoelektronischer Art: Im Anion kann der Wasserstoff nur als Proton wandern, was einen intramolekularen Angriff " von der Rückseite " erforderlich macht:



R = H; C₆H₅

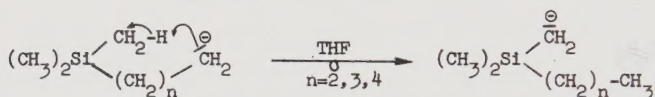
Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei entsprechender Stabilisierung des entstehenden Carbanions nach Zugabe von THF eine solche intramolekulare Protonenwanderung über mehrere Atome stattfindet. Für diese 1,ω-Protonenverschiebung ist jedoch die Anzahl der Atome zwischen den beiden Reaktionszentren im Molekül von entscheidender Bedeutung. So konnte eine 1,2 oder eine 1,3-Protonenverschiebung in keinem Fall erreicht werden.

Die intramolekulare 1,4-Wanderung eines Protons über eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette war dagegen - unabhängig von den stabilisierenden Gruppen - jeweils schneller als die 1,5-Wanderung. Bei mehr als fünf Methylengruppen zwischen den beiden Reaktionszentren unterschied sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Protonenverschiebung nicht mehr von der einer intermolekularen Metallierung.

Diese intermolekulare Metallierung und andere Nebenreaktionen wurden am Beispiel des 2-Phenylethyllithiums und des 3-Phenylpropyllithiums sehr genau untersucht. Es zeigte sich, daß unter gleichen Bedingungen

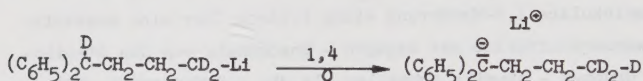
Der intramolekulare Verlauf der Protonenwanderung beim 4-Phenylbutyllithium und beim 5-Phenylpentyllithium führte dagegen zu einem zehn- bis achtzehnmal höheren Anteil an benzylmetalliertem Produkt. Außerdem ließ sich bei diesen beiden Verbindungen die Wanderung des Benzylprotons wegen der höheren Reaktionsgeschwindigkeit kernresonanzspektroskopisch verfolgen.

Bei den Silylverbindungen, bei denen eine Protonenverschiebung nur von einer der Methylgruppen aus stattfand, konnte durch Zusatz von Tetramethylsilan gezeigt werden, daß die intramolekulare 1,5-Wasserstoffverschiebung am 3-Trimethylsilyl-propyllithium schneller erfolgt als die intermolekulare Metallierung.



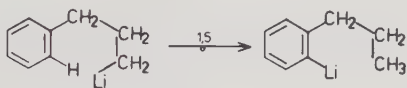
Bei den höheren Homologen trat neben der Ummetallierung in Abhängigkeit vom Lösungsmittel manchmal eine fast quantitative Cyclisierung unter Abspaltung von Methyllithium auf.

Ein eindeutiger Beweis für den intramolekularen Verlauf der 1,4-Protonenwanderung gelang mit Hilfe des spezifisch in α - und δ -Stellung deuterierten 4,4-Diphenylbutyllithiums:



Durch Kreuzungsversuche mit der entsprechenden undeutierten lithiumorganischen Verbindung konnte gezeigt werden, daß keine intermolekularen Protonenübertragungen stattfinden, d.h. das Umlagerungsprodukt ist entweder dreifach deuteriert oder deuteriumfrei.

Bei den ω -Phenylalkyllithiumverbindungen zeigte schließlich eine genaue Untersuchung der Kernmetallierungsprodukte, daß auch das ortho-Proton - trotz der relativ geringen Stabilisierung des entstehenden Carbanions - eine langsame intramolekulare Protonenverschiebung eingehen kann. Bedingt durch die beiden 120° -Winkel an den aromatischen sp^2 -Kohlenstoffatomen kann hier jedoch eine solche Wasserstoffverschiebung erst über eine Kette von mindestens fünf Kohlenstoffatomen stattfinden:



I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

=====

Zusammenfassung

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einführung	1
2. Lösungsmiteleinflüsse	5
2.1 Einfluß der Lösungsmittel auf die Struktur lithium-organischer Verbindungen	5
2.2 Einfluß der Lösungsmittel auf Reaktionen metall-organischer Verbindungen	9
3. Nebenreaktionen, die bei den metallorganischen Ansätzen störend auftreten können	15
3.1 Reaktionen mit den Lösungsmitteln	15
3.2 Addition an olefinische Doppelbindungen	17
3.3 Nebenreaktionen bei der Synthese aus den Bromiden	19
3.4 Intermolekulare Metallierung	21
4. Bisher bekannte Hinweise auf 1,ω-Wasserstoffverschiebungen	28
5. Problemstellung der Arbeit	39
6. Eigene Untersuchungen	46
6.1 <u>ω-Phenylalkyllithiumverbindungen</u>	46
6.1.1 <u>2-Phenylethyllithium (60)</u>	46
6.1.1.1 Reaktionsbedingungen bei den Umsetzungen und kernresonanzspektroskopische Ergebnisse	46
6.1.1.2 Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse	50
6.1.1.2.1 Allgemeines	50
6.1.1.2.2 Produkte aus Radikalnebenreaktionen und deren Folgeprodukte	51

6.1.1.2.3	Folgeprodukte des 2-Phenylethyllithiums (<u>60</u>)	55
6.1.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	65
6.1.2	<u>3-Phenylpropyllithium</u> (<u>44</u>)	68
6.1.2.1	Variation von Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen bei der Herstellung	68
6.1.2.2	Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse	69
6.1.2.3	Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse	79
6.1.2.3.1	Hydrolyse der Ansätze von 3-Phenylpropyllithium (<u>44</u>) in Diethylether/THF (1. und 2. Ansatz)	79
6.1.2.3.2	Ansatz in reinem THF (3. Ansatz)	80
6.1.2.3.2.1	Allgemeines	80
6.1.2.3.2.2	Produkte aus Radikalnebenreaktionen und deren Folgeprodukte (3. Ansatz)	82
6.1.2.3.2.3	Folgeprodukte des 3-Phenylpropyllithiums (<u>44</u>) im 3. Ansatz	97
6.1.2.3.2.4	Produkte bei der Carboxylierung des 3. Ansatzes nach 2 Tagen	103
6.1.2.3.3	Silylierung des Ansatzes von 3-Phenylpropyllithium (<u>44</u>) mit TMEDA (4. Ansatz)	107
6.1.2.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	115
6.1.3	<u>4-Phenylbutyllithium</u> (<u>62</u>)	118
6.1.3.1	Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse	118
6.1.3.2	Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse	127
6.1.3.2.1	Carboxylierter Ansatz von <u>62</u> in Diethylether/THF	127
6.1.3.2.2	Silylierter Ansatz von <u>62</u> in Diethylether-d ₁₀ /THF-d ₈	130
6.1.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	136
6.1.4	<u>5-Phenylpentyllithium</u> (<u>166</u>)	139
6.1.4.1	Reaktionsbedingungen und kernresonanzspektroskopische Verfolgung	139
6.1.4.2	Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse	143
6.1.4.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	155

6.1.5	<u>Ansätze mit gleichzeitig mehreren Ausgangsverbindungen</u>	158
6.1.5.1	Ansätze mit den vier Ausgangsverbindungen 2-Phenylethyllithium (<u>60</u>), 3-Phenylpropyl- lithium (<u>44</u>), 4-Phenylbutyllithium (<u>62</u>) und 5-Phenylpentyllithium (<u>166</u>)	158
6.1.5.1.1	Reaktionsbedingungen und kernresonanzspektrosko- pische Verfolgung der Ansätze	158
6.1.5.1.2	Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse	159
6.1.5.2	Ansatz mit den beiden Ausgangsverbindungen 2-Phenylethyllithium (<u>60</u>) und 3-Phenylpropyl- lithium	169
6.1.6	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Ansätzen mit ω -Phenylalkyllithiumverbindungen	177
6.2	<u>ω-Trimethylsilyl-alkyllithiumverbindungen</u>	183
6.2.1	Allgemeines	183
6.2.2	Ergebnisse	185
6.2.3	Zusammenfassung	189
6.3	<u>ω, ω-Diphenylalkyllithiumverbindungen</u>	191
6.3.1	Allgemeines	191
6.3.2	<u>3,3-Diphenylpropyllithium</u> (<u>294</u>)	192
6.3.2.1	Bekannte Ethylenabspaltungen bei Lithiumorganylen	192
6.3.2.2	Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse	194
6.3.2.3	Gaschromatographische Ergebnisse	199
6.3.3	<u>3,3-Diphenylhexyllithium</u> (<u>308</u>)	202
6.3.4	<u>4,4-Diphenylbutyllithium</u> (<u>72</u>)	203
6.3.4.1	Ansatz mit undeutertem 4,4-Diphenylbutyl- lithium (<u>72</u>)	203
6.3.4.2	Ansatz mit deuteriertem 4,4-Diphenylbutyllithium (<u>71</u>)	205
6.3.4.2.1	Herstellung der spezifisch deuterierten Verbindung <u>71</u> und kernresonanzspektroskopische Verfolgung der Reaktion	205
6.3.4.2.2	Gaschromatographische Ergebnisse und massenspek- troskopische Analyse der Deuteriumverteilung	208

6.3.5	<u>5,5-Diphenylpentyllithium (305)</u>	212
6.3.6	Äquimolarer Ansatz mit den beiden Ausgangsverbindungen 4,4-Diphenylbutyllithium (72) und 5,5-Diphenylpentyllithium (305)	215
6.3.6.1	Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse	215
6.3.6.2	Gaschromatographische Ergebnisse	216
6.3.7	Vergleich mit <u>ω-Fluorenylalkyllithiumverbindungen</u>	219
6.3.8	Zusammenfassung der Ergebnisse bei den ω, ω -Diphenylalkyllithiumverbindungen	222
6.4	Zusammenhänge zwischen der Struktur der auftretenden Verbindungen und der charakteristischen Bruchstückbildung im Massenspektrometer	223
7.	Diskussion der gesamten Ergebnisse in Bezug auf die intramolekulare Protonenverschiebung	237
7.1	Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Protonenverschiebung	237
7.2	Einfluß der Kettenlänge n auf die Protonenverschiebung	237
7.3	Einfluß der stabilisierenden Gruppen auf die Protonenverschiebung	238
7.4	Beweise für den intramolekularen Verlauf	240
8.	Experimenteller Teil	241
8.1	Allgemeine Vorbemerkungen	241
8.2	Quantitative gaschromatographische Analytik	242
8.3	Darstellung der Vorstufen für die eingesetzten lithiumorganischen Verbindungen	244
8.3.1	Vorstufen der primären Lithiumorganyle	244
8.3.2	Vorstufen der benzyllischen Lithiumorganyle	261
8.4	Vergleichspräparate	266

8.4.1	Synthese der aliphatischen und aromatischen Silylverbindungen	266
8.4.2	Synthese der benzyllischen Silylverbindungen	275
8.4.3	Synthese der übrigen Vergleichspräparate	278
8.5	Reaktionsansätze	281
8.5.1	Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Reaktionsansätze	281
8.5.2	Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Benzyllithiumorganylen durch Etherspaltung	281
8.5.3	Allgemeine Vorschriften zur Aufarbeitung der Reaktionslösungen	282
8.5.3.1	Carboxylierung	282
8.5.3.2	Silylierung	283
8.5.4	Beschreibung der Versuche	283

Literaturverzeichnis	291
----------------------	-----

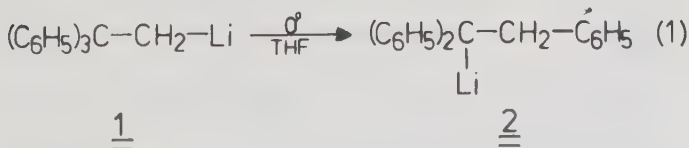
Lebenslauf

1. Einführung

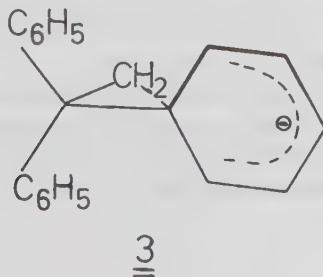
Während Umlagerungen von Carbeniumionen sehr verbreitet und auch seit langem erforscht sind, treten bei den Carbanionen Umlagerungen nur sehr selten auf.

Bei den bekannten Umlagerungen, die über carbanionische Zwischenstufen ablaufen - wie die Favorskii-, Stevens- oder Wittig-Umlagerung - besitzen die Moleküle Heteroatome, die die Übergangszustände entscheidend stabilisieren.

1957 wurde mit der Grovenstein-Zimmerman-Umlagerung ^{1,2)} erstmalig eine Umlagerung eines Carbanions ohne Heteroatom bekannt. Dabei findet eine 1,2-Arylverschiebung von Kohlenstoffatom zu Kohlenstoffatom statt, wenn dabei ein stabileres Carbanion entstehen kann (Gleichung 1).

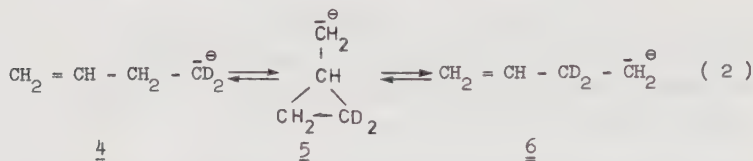


Als Zwischenverbindung tritt das Spiroanion 3 auf, das gebildet wird, indem das Elektronenpaar des Carbanions das substituierte aromatische Kohlenstoffatom nukleophil angreift:

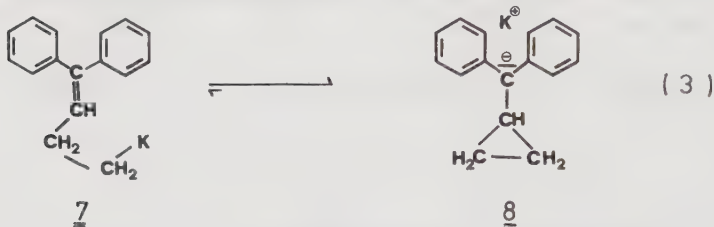


Auch 1,4- und 1,5 Arylverbindungen mit fünf- und sechsgliedrigen Spiroanionen als Zwischenverbindungen sind bekannt ³⁾.

Nimmt man als wandernde Gruppe die Vinylgruppe, dann kommt man zu der bekannten Umlagerung ⁴⁾ der Allylmethyl-Anionen über das Cyclopropylmethyl-Anion 5 (Gleichung 2).



Bei Stabilisierung der Zwischenstufe 5 durch Substitution mit Phenylresten läßt sich das Gleichgewicht sogar ganz auf die Seite des Cyclopropylmethyl-Anions ⁵⁾ verschieben (Gleichung 3).

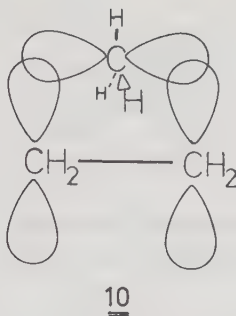
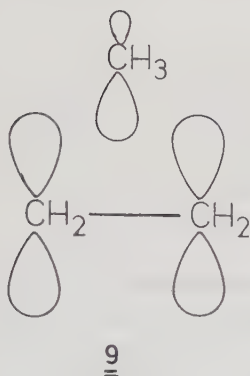


Auch hier ist wieder ein unbesetztes Orbital an der Vorderseite des angegriffenen C-Atoms vorhanden, so daß die 1,2 Vinylwanderung stereoelektronisch möglich ist.

Erst die Anwendung der MO-Theorie nach Woodward-Hoffmann zeigt klar, warum die gewöhnliche 1,2-Alkylverschiebung bei einem Carbanion energetisch extrem ungünstig ist.

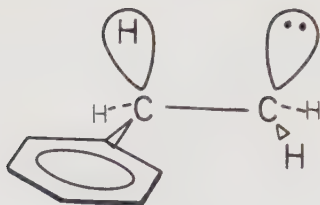
Während bei einem Carbeniumion eine konzertierte suprafaciale 1,2-Wanderung thermisch erlaubt ist, korreliert im Radikal oder im Carbanion das oberste besetzte Orbital der Ausgangsverbindung nicht mehr mit dem des Produktes.

Da hier also die suprafaciale 1,2-Wanderung thermisch verboten ist (Übergangszustand 9), bleibt für einen konzertierten Prozess nur eine antarafaciale Umlagerung (Übergangszustand 10).

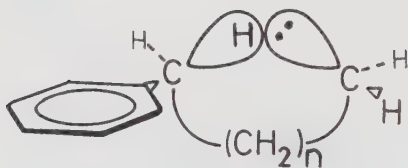


Entsprechendes gilt für andere $1, \omega$ - Verschiebungen. Diese stereoelektronischen Gründe sind wahrscheinlich die Ursache dafür, daß solche Umlagerungen bisher nur mit Phenyl oder Vinyl als wandernder Gruppe bekannt sind. Einmal sind am wandernden sp^2 -Kohlenstoffatom weniger störende Liganden vorhanden, die den Übergangszustand 10 sterisch stark behindern. Zum anderen besteht aber nur bei einem sp^2 -Kohlenstoffatom die Möglichkeit, unter Verwendung eines zusätzlichen Orbitals im Übergangszustand 10, eine Verkleinerung des Orbitalwinkels von 180° am wandernden Atom zu erzielen. Für eine gute Überlappung und damit niedrigere Energie im Übergangszustand 10 einer 1,2-Verschiebung ist die Verkleinerung des Winkels offensichtlich nötig.

Auch bei der von mir untersuchten Protonenwanderung ist eine 1,2-Verschiebung zum besetzten Orbital des Carbanions stereoelektronisch unmöglich. Da eine thermisch erlaubte konzertierte Reaktion hier nicht denkbar ist, muß das Elektronenpaar des Anions von hinten das leere antibindende MO der C-H Bindung angreifen:



Erst über drei oder mehr Kohlenstoffatome ist eine solche Wasserstoffverschiebung theoretisch denkbar.



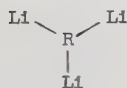
2. Lösungsmiteleinflüsse

2.1 Einfluß der Lösungsmittel auf die Struktur lithiumorganischer Verbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit wird fast ausschließlich mit lithiumorganischen Verbindungen gearbeitet. Sie haben gegenüber den Grignard-Verbindungen den Vorteil, stärker polarisiert und damit reaktiver zu sein. Darüber hinaus sind lithiumorganische Verbindungen in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich - im Gegensatz zu den noch polarerer natrium- oder kaliumorganischen Verbindungen.

Allerdings haben Lithiumorganyle als typische Elektronenmangelverbindungen eine komplizierte Struktur, die außerdem lösungsmittelabhängig ist.

Aufgrund des Elektronenmangels und der vorliegenden Stöchiometrie $(RLi)_n$, lassen sich die Bindungen in den oligomeren Aggregaten als Vierzentrenbindungen aus den Orbitalen von einer Alkylgruppe und drei Lithiumatomen beschreiben^{6,7)}.



Sowohl die tetrameren als auch die hexameren Aggregate setzen sich aus solchen Vierzentrenbindungen zusammen. Die Struktur der Tetrameren ist dabei auch röntgenographisch nachge-

wiesen und besteht in einer tetraedrischen Anordnung der Lithiumatome, wobei sich über jeder Tetraederlücke ein Alkylrest befindet⁸⁾ (Abbildung 1).

Die Hexameren bilden wahrscheinlich eine oktaedrische Anordnung der Lithiumatome mit Alkylresten über sechs der acht Flächen⁹⁾ (Abbildung 2).



Abb. 1: Struktur der tetrameren Alkyl lithium-Aggregate ⁸⁾

Abb. 2: Struktur der hexameren Alkyl lithium-Aggregate ⁹⁾

Die dimeren Aggregate werden durch zwei Dreizentrenbindungen aus den Orbitalen eines organischen Restes und zweier Lithiumatome zusammengehalten. Abbildung 3 zeigt die Struktur des dimeren Phenyllithiums in Diethylether ¹⁰⁾.

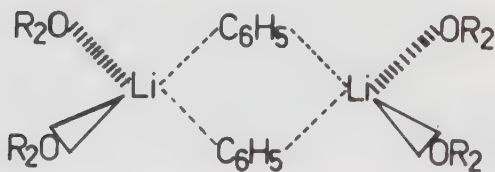


Abb. 3: Struktur des dimeren Phenyllithiums in Diethylether (OR₂) ¹⁰⁾

Der jeweils vorliegende Assoziationsgrad n hängt stark vom Lösungsmittel und von der Struktur ab. In Kohlenwasserstoffen sind viele Alkylolithiumverbindungen hexamer, bevorzugen aber bei Verzweigung sowie bei großen Resten R oder bei mesomerer Stabilisierung oft einen niedrigeren Assoziationsgrad.

Während beispielsweise n -Butyllithium (BuLi) in Benzol hexamer vorliegt ¹¹⁾, ist iso- oder tertiär - Butyllithium tetramer ^{12,13)}, und Methyl- oder Benzyllithium existieren in Benzol als Dimere ^{14,15)}.

Beim Übergang zu einem Lösungsmittel mit nukleophilem Charakter wie Diethylether (Et_2O) oder Tetrahydrofuran (THF) kommt es durch die starke Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel oft zur Verminderung des Assoziationsgrades. So ist beispielsweise n -Butyllithium in Diethylether oder THF nur noch tetramer ^{16,17,18)} und Benzyllithium in THF sogar monomer ¹⁸⁾.

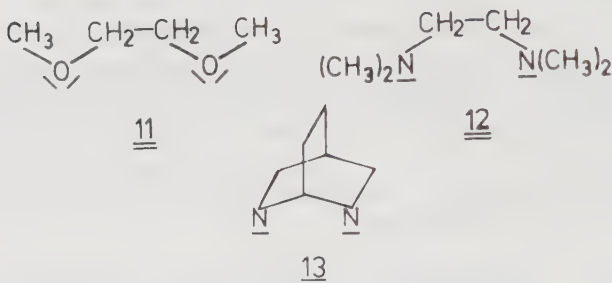
Die Tabelle 1 gibt einen kurzen Überblick über die Assoziationsgrade einiger Lithiumorganyle:

Verbindung	in Cyclohexan o. Benzol	Lit.	in Diethylether	Lit.	in THF	Lit.
Methylolithium	unlöslich		4	18)	4	18)
Ethyllithium	6	14)19)	4	20)	4	17)
Isopropyllithium	4	17)	4	17)	4	17)
n -Butyllithium	6	11)14)	4	16)17)	4	16)
t -Butyllithium	4	14)13)	4	18)	4	18)
Benzyllithium	2	14)	1	18)21)	1	18)

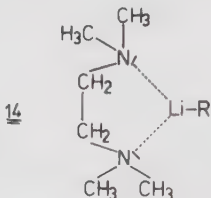
Tabelle 1: Assoziationsgrade einiger lithiumorganischer Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln

Eine Aussage über die Stärke der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel erhält man durch Messung der Solvatationsenthalpien. Dabei zeigt sich, daß die Wechselwirkung von THF mit Alkylolithiumverbindungen deutlich stärker ist als die von Diethylether ²²⁾. Die Alkylolithiumverbindungen bleiben jedoch als Tetramere erhalten und werden als solche von bis zu 4 Lösungsmittelmolekülen komplexiert ²³⁾.

Zu noch stabileren Solvaten führt die Zugabe von Chelatbildnern wie 1,2-Dimethoxyethan (11, DME) ²⁴⁾, Tetramethylethylen-diamin (12, TMEDA) ²⁵⁾ oder 1,4 - Diazabicyclo [2,2,2] - octan (13, DABCO) ²⁶⁾.



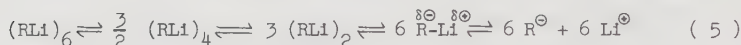
Dabei haben Untersuchungen gezeigt, daß 1 : 1 Komplexe von Butyllithium (BuLi): TMEDA bei niedrigen Konzentrationen hauptsächlich monomer vorliegen und bei hohen Konzentrationen dimer ²⁷⁾.



Im kristallinen Zustand bekommt man definierte Komplexe mit der Struktur 14.

Aufgrund von kinetischen Untersuchungen und Bestimmungen von Reaktionsordnungen hat sich inzwischen die Auffassung durchgesetzt, daß fast alle Reaktionen lithiumorganischer Verbindungen über Monomere erfolgen ³⁰⁾. Lediglich in gesättigten Kohlenwasserstoffen (Petroläther, Cyclohexan) beobachtet man häufiger eine entsprechend langsame Reaktion der Aggregate selbst und größerer Aggregatbruchstücke ³⁰⁾.

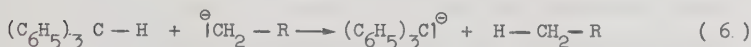
Für etherische Reaktionsmedien ist bisher nur ein einziger Fall bekannt, in dem ein tetrameres Aggregat direkt reagiert. Es handelt sich hier um die Anlagerung von Ethylen an *t*-Butyllithium, die ohne vorherige Entaggregation erfolgt. Sonst sind den Reaktionen aber jeweils die schnellen Gleichgewichte nach Gleichung (5) vorgelagert.



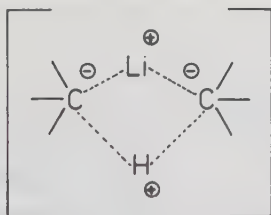
Die Gleichgewichtskonzentration an Monomeren liegt jedoch - anders als bei Anwesenheit von stark nukleophilen Chelatbildnern - in Diethylether oder THF weitgehend auf der Seite der Aggregate (siehe Tabelle 1). Holm ³¹⁾ hat eingehende kinetische Untersuchungen mit BuLi durchgeführt. Danach liegt die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht zwischen Monomeren und Tetrameren in Diethylether bei $10^{-16} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ und in THF bei $10^{-4} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$. Während also in Diethylether auch bei sehr verdünnten Lösungen die Konzentration an Monomeren unbedeutend ist, ist sie in THF schon bei 10^{-2} molaren Lösungen beträchtlich.

Entscheidend für die Reaktion ist außerdem, ob sie aus dem Kontaktpaarenpaar oder aus dem solvensgetrennten Ionenpaar heraus erfolgt. Reagiert das freie Carbanion des solvensgetrennten Ionenpaares, so ist das Metall-Gegenion und dessen Solvation ohne Einfluß auf die

Reaktion. Das Lösungsmittel ist hier nur wichtig, um durch Verschiebung der Gleichgewichte von Gleichung (5) nach rechts die Kontakt-Spezies in ein solvensgetrenntes Ionenpaar zu überführen. Beispielsweise wird für die Metallierung des Triphenylmethans in THF ein solcher Carbanion-Prozess postuliert ²⁴⁾:



Im allgemeinen ist jedoch die Ionentrennung ein energetisch zu aufwendiger Prozeß, da das solvensgetrennte Ion bei nicht stabilisierten Carbanionen im Gleichgewicht fast keine Rolle spielt. Die Reaktion läuft dann über einen Vierzentren-Prozess, wobei im Übergangszustand 17 das Metall mit dem bisherigen und dem künftigen Bindungspartner in Kontakt steht ³²⁾.



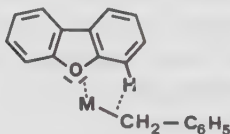
17

Das bedeutet, daß die jeweilige Reaktion sowohl durch nukleophilen Schub am Lithium als auch durch elektrophilen Zug am Kohlenstoff unterstützt wird (push and pull-Mechanismus). Je nach Reaktionspartner kann dabei nun die Wechselwirkung mit dem Lithium oder dem carbanionoiden Kohlenstoffatom ausschlaggebend für die Reaktion sein. Zieht man diesen Gesichtspunkt in Betracht, dann klären sich auch folgende widersprüchliche Aussagen.

Einmal zeigt es sich bei vielen Reaktionen, daß beim Solvenswechsel z.B. von Diethylether zum nukleophileren THF Reaktionsbeschleunigungen um bis zu sechs Zehnerpotenzen auftraten ³³⁾. Hier argumentiert man damit, daß durch die verbesserte Kationensolvation - ähnlich wie beim Übergang zu einem elektropositiveren Metall - die organometallische Bindung eine Lockerung erfährt. Diese Auffassung hält Holm ³¹⁾ allerdings für nicht richtig. Die erhöhte Reaktivität der Butyllithiumlösung in THF ergibt sich nach Holm nur aus der höheren Konzentration an Monomeren. Auf Grund seiner Messungen ist das THF-koordinierte Monomere gegenüber Benzonitril 65-80 kJ weniger reaktiv als das etherkoordinierte Monomere.

Berücksichtigt man, daß das nukleophile Benzonitril stark mit dem Lithiumatom wechselwirkt, dann wird dieser Befund klar. In diesem Fall ist nämlich der Angriff am Lithium entscheidend. Das Benzonitril kann das etherkoordinierte Monomere leichter angreifen, da Ether sich leichter verdrängen läßt als das fester gebundene THF.

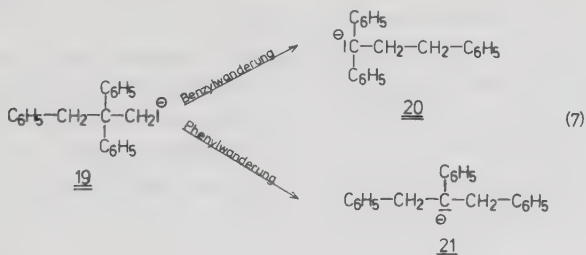
Bei starker Wechselwirkung des Metalls mit dem Substrat im Übergangszustand wird sogar die normale Reaktivitätsabstufung $RK > RNA$ umgedreht. So wird Dibenzofuran in Toluol von Benzyl-natrium glatt metalliert, während Benzylkalium nicht reagiert ³⁴⁾. Hier spielt offensichtlich die bessere Sauerstoff-Metall-Wechselwirkung des kleineren Natriums im Übergangszustand 18 für die Reaktion eine bedeutende Rolle.



Ist bei einer Reaktion aber die Wechselwirkung zwischen Substrat und carbanionoidem Kohlenstoff größer, dann ist die Argumentation korrekt, daß durch ein nukleophileres Lösungsmittel die Reaktivität des Monomeren erhöht wird.

Schon das obige Beispiel hat gezeigt, wie wichtig die Wechselwirkungen im Übergangszustand für den Ablauf einer Reaktion sind. Um zu verstehen, warum durch Änderung des Lösungsmittels eine konkurrierende Reaktion vor der anderen bevorzugt wird, muß man den Einfluß des Lösungsmittels auf den jeweiligen Übergangszustand betrachten. Grovenstein ³⁵⁾ hat am Beispiel zweier konkurrierender Carbanionen-Umlagerungen gezeigt, welchen Einfluß Lösungsmittel, Temperatur und Alkalimetall-Gegenion auf den Übergangszustand haben können.

Es handelt sich dabei um die Konkurrenz zwischen Benzyl- und Phenylgruppenwanderung beim 2,2,3-Triphenylpropylanion (19), das je nach den Reaktionsbedingungen zum Benzhydryanion 20 oder zum Benzylianion 21 abreagiert (Gleichung 7).



Gestützt auf umfangreiche Experimente ^{36, 37)} lassen sich die Einflüsse wie folgt zusammenfassen: Die Benzylumlagerung wird bei tiefer Temperatur, in Lösungsmitteln mit guter Kationensolvationsfähigkeit und bei Verwendung kleiner Alkalimetall-Ionen begünstigt, die Phenylumlagerung dagegen bei hoher Temperatur,

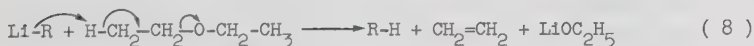
3. Nebenreaktionen, die bei den metallorganischen Ansätzen störend auftreten können

3.1 Reaktionen mit den Lösungsmitteln

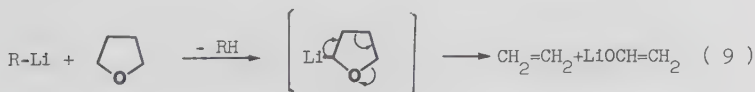
Im vorigen Kapitel ist ausführlich dargelegt worden, warum als Lösungsmittel für Reaktionen lithiumorganischer Verbindungen selten Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Um die Reaktion zu ermöglichen, werden meist Lösungen in Diethylether oder THF verwendet; oder es werden sogar Zusätze der in Kapitel 2.1 beschriebenen Chelatbildner wie TMEDA verwendet.

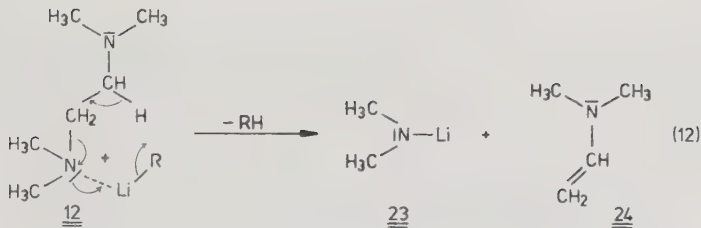
Leider haben aber alle diese Lösungsmittel und -zusätze den großen Nachteil, daß sie die Lithiumorganyle mehr oder weniger rasch zersetzen.

Der erste Schritt ist dabei immer die Protonenabstraktion vom Lösungsmittel, gleichzeitig oder anschließend erfolgt dann der Zerfall in Bruchstücke. Der Mechanismus der Zersetzung von Diethylether wurde von Maercker und Demuth ³⁹⁾ eingehend untersucht. Die Produkte Ethylen und Lithiumethanolat entstehen hauptsächlich durch β -Eliminierung nach Gleichung (8):



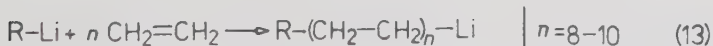
THF wird in α -Stellung metalliert und zerfällt dann in Ethylen und das Lithiumenolat des Acetaldehyds nach Gleichung (9):





3.2 Addition an olefinische Doppelbindungen

Schon sehr früh fanden Alkylolithiumverbindungen auch in der Industrie Verwendung zur Polymerisation von Butadien ⁴⁹⁾ und Isopren ⁵⁰⁾. 1950 fanden dann Ziegler und Gellert ⁵¹⁾, daß Ethyl- und n-Butyllithium unter Druck auch Ethylen zu niedermolekularen Oligomeren einlagern (Gleichung 13).

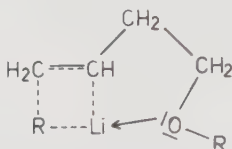


Dabei wurde festgestellt, daß Ether die Reaktion katalysiert. Polyethylen mit sehr hohem Molekulargewicht konnte schließlich durch Aktivierung der lithiumorganischen Verbindung mit TMEDA gewonnen werden ^{26,53)}.

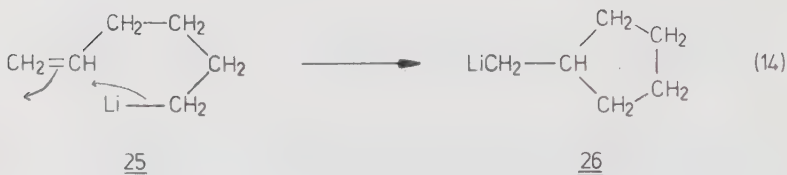
Schon einige Zeit ist bekannt, daß sekundäre und tertiäre Alkylolithiumverbindungen in Ether bereits unter sehr milden Bedingungen Ethylen addieren ^{54,55)}. Maercker und Theysohn ⁵⁶⁾ wiesen jedoch erstmals nach, daß sich Ethylen auch drucklos bereitwillig in eine etherische oder THF-haltige Butyllithiumlösung einlagert. Das

Ethylen ist hier durch Lösungsmittelersetzung nach den Gleichungen (8) und (9) entstanden und lagert sich anschließend in noch unverbrauchtes Butyllithium ein. Später zeigte sich ⁵⁷⁾, daß auch Phenyl- und Benzylolithium diese Sekundärreaktion eingehen. Das bedeutet, daß man bei Reaktionen von allen lithiumorganischen Verbindungen in Ether oder THF mit Ethyleneinlagerungsprodukten als störenden Nebenprodukten zu rechnen hat.

Andere nichtkonjugierte Alkene lagern nach bisherigen Veröffentlichungen ^{54,58)} nur schwer in Kohlenstoff-Lithium-Bindungen ein. Die Anwesenheit einer Alkoxygruppe kann hier jedoch durch Stabilisierung des Übergangszustandes die Addition erleichtern ⁵⁹⁾.



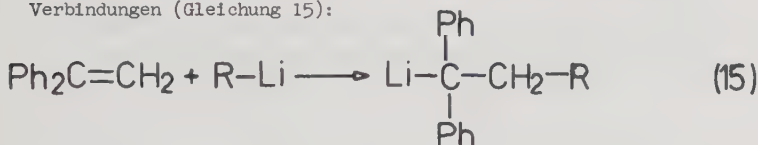
Noch leichter erfolgt die Addition, wenn die Reaktion intramolekular verlaufen kann. So geht 5-Hexenyllithium (25) schon in Ether einen schnellen Ringschluß zu Cyclopentylmethyllithium (26) ein ⁶⁰⁾ (Gleichung 14).



Diese Art des intramolekularen Ringschlusses findet im Falle des Fünfringes quantitativ statt, da bei der Umwandlung einer Doppelbindung in zwei Einfachbindungen Energie frei wird und sich der Fünfring wegen der geringen Ringspannung leicht ausbilden kann. Bei der Katalyse mit TMEDA kann sich auch ein Sechsring analog durch Cyclisierung ausbilden ⁶⁰⁾.

Bei den entsprechenden Drei-^{4,5)} und Vierringsystemen⁶¹⁾ liegt die Ringverbindung dagegen nur noch im Gleichgewicht vor. Die Reaktion läßt sich somit als Wanderung einer Vinylgruppe auffassen und wurde schon auf Seite 2 behandelt.

Konjugierte Diene oder Styrole addieren Lithiumalkyle sehr schnell, dies ist jedoch meist die Startreaktion für eine anionisch initiierte Polymerisation. Nur bei sterisch gehinderten Verbindungen wie 1,1-Diphenylethylen erfolgt eine 100 %-ige Addition ohne Polymerisation. Dabei entstehen besonders stabilisierte, alkylsubstituierte Benzhydryllithium-Verbindungen (Gleichung 15):



3.3 Nebenreaktionen bei der Synthese aus den Bromiden

Das einfachste Verfahren zur Synthese von lithiumorganischen Verbindungen ist die Umsetzung der betreffenden Alkylbromide mit Lithium nach Ziegler⁶²⁾. Gewöhnlich lassen sich damit sehr gute Ausbeuten erzielen. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen können jedoch auch Nebenprodukte in beträchtlichem Ausmaß entstehen. Es gibt zwei prinzipielle Reaktionswege für die Entstehung von Nebenprodukten, den ionischen und den radikalischen.

Im Falle einer mesomeriestabilisierten und damit "weichen" lithiumorganischen Verbindung koppelt die schon entstandene Verbindung mit zugetropftem Bromid. Dadurch entsteht auf ionischem Weg das Wurtz-Kopplungsprodukt (Gleichung 16):



Aus diesem Grund läßt sich Benzylolithium nicht aus dem Bromid herstellen, sondern wird durch Spaltung des Benzylmethylethers mit metallischem Lithium hergestellt ^{63,64}).

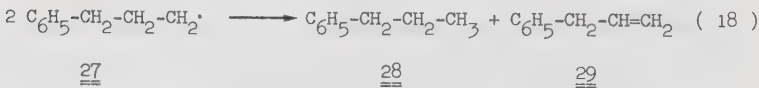
Bei der Herstellung nicht mesomeriestabilsierter Alkylolithiumverbindungen spielt die Wurtz - Kopplung jedoch keine große Rolle. Außerdem verläuft sie bei Alkylverbindungen nach neueren Untersuchungen auf radikalischem Wege ^{65,66}). Man sollte zur Vermeidung dieser Nebenreaktion möglichst bei tiefer Temperatur und in nicht zu polaren Lösungsmitteln arbeiten und das Bromid langsam zutropfen.

Mögliche Nebenprodukte ergeben sich daraus, daß schon während der Darstellung der Alkylolithiumverbindungen Radikale entstehen ^{9,14, 67,68,69}) (Gleichung 17):



Ein Teil dieser Radikale dissoziiert nun vor der Weiterreaktion von der Metalloberfläche in die Lösung und geht dort die üblichen Radikalreaktionen ein.

Den Hauptteil dieser Nebenreaktionen macht hier das Radikaldimerisierungsprodukt aus, das mit dem Wurtz - Kopplungsprodukt identisch ist. Außerdem kann es zur Disproportionierung der Radikale kommen, die beispielsweise beim 3-Phenylpropylradikal (27) zu folgenden Produkten führt:



Daneben kommt es auch durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms von anderen Molekülen zur Entstehung neuer Radikale, die wiederum Folgereaktionen eingehen können.

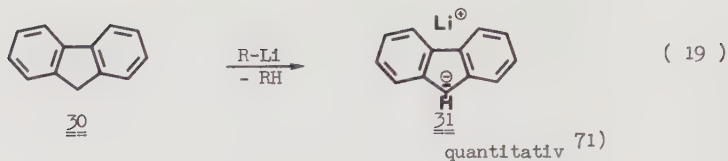
Alle diese Radikalreaktionen lassen sich aber durch geeignete Reaktionsführung soweit zurückdrängen, daß sämtliche Nebenprodukte zusammengenommen nicht mehr als ein Prozent ausmachen. Arbeitet man jedoch z.B. in reinem THF als Lösungsmittel, so kann die Summe dieser Produkte stärker ins Gewicht fallen. Eine genaue Untersuchung der auftretenden Nebenprodukte ist im Kapitel 6.1.2.3.2.2 am 3-Phenylpropyl-System vorgenommen worden (siehe Schema 7).

3.4 Intermolekulare Metallierung

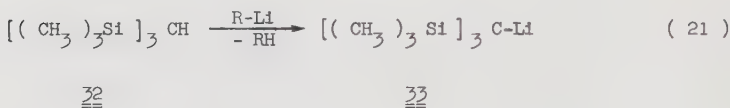
Für die Untersuchung der 1,ω-Protonenverschiebung - einer intramolekularen Ummetallierung - ist es besonders wichtig, die Bedingungen für mögliche intermolekulare Metallierungsreaktionen zu kennen. Findet nämlich die intermolekulare Metallierung unter den Bedingungen einer 1,ω - Protonenverschiebung nicht statt oder führt sie zu einer anderen Produktverteilung, so wäre das schon ein Beweis für die intramolekulare Protonenverschiebung.

Die Metallierung eines Kohlenwasserstoffes mit einer lithiorganischen Verbindung läßt sich als Reaktion zwischen einer Säure und dem Salz einer schwächeren Säure betrachten. Während jedoch im wässrigen System mit pK_a -Werten zwischen 1 und 14 solche Reaktionen extrem schnell verlaufen, ist dies bei der Metallierung keineswegs der Fall. In etherischen Solventien ist eine Metallierung eines Kohlenwasserstoffes durch Butyllithium beispielsweise nur möglich, wenn das entstehende Anion sehr viel stabiler ist. Obwohl Benzol oder Ethylen mit pK_a -Werten von etwa 37 nach der pK_a -Skala⁷⁰⁾ um sieben Einheiten niedrigere pK_a -Werte haben als beispielsweise Butan, lassen sie sich in Diethylether nicht von Butyllithium metallieren.

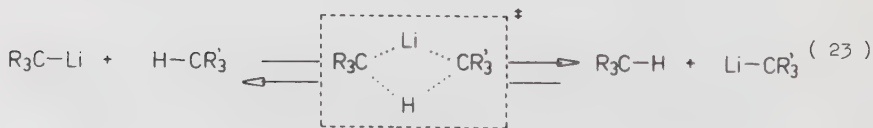
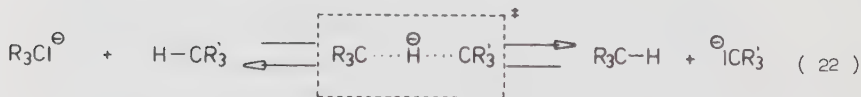
Es werden nur solche Kohlenwasserstoffe metalliert, deren Anionen entweder durch starke Delokalisierung der Ladung (z.B. Gleichung 19) oder durch den hohen s- Charakter des ladungstragenden Orbitals (z.B. Gleichung 20) in besonderem Maße stabilisiert sind.



Auch Silylgruppen können ein Carbanion über die leeren d-Orbitale mesomer stabilisieren. So wird Tris - [trimethylsilyl] - methan (32) schon in THF von Butyllithium metalliert ⁷³⁾ (Gleichung 21).



Es gibt zwei verschiedene Modellvorstellungen für die Metallierung: den "Carbanionen-Prozeß" (Gleichung 22) und den Mehrzentren-Mechanismus (Gleichung 23) ³²⁾.



Beiden Mechanismen muß eine Entaggregation und eine Ver-
ringerung des Solvatationsgrades vorausgehen.

Beim Carbanionen-Prozeß wird noch zusätzliche Energie gebraucht,
um das Metallion vom Carbanion abzutrennen. Dafür ist aber der
Übergangszustand für die Protonenübertragung energetisch günstiger.
Wichtig für den tatsächlichen Ablauf der Reaktion ist vor allem
die Art des Kohlenwasserstoffes.

Während beispielsweise Acetylene bei der Metallierung den Vier-
zentren-Mechanismus bevorzugen, ist für Substrate mit allyl-
oder benzylständigen Wasserstoffen der Carbanionenmechanismus
günstiger ⁷⁴⁾. Durch die Mehrzentrenbindung des Übergangszu-
stands von Gleichung (23) verkleinern sich die übrigen Bindungs-
winkel an den Kohlenstoffen nämlich so stark, daß sich eine
Mesomerie des entstehenden Anions hier nicht auswirken könnte.

Um die völlige Ionentrennung zu vermeiden, schlägt Schlosser ⁷⁴⁾
eine Abwandlung des Carbanionenmechanismus vor: den "side-step-
Mechanismus". Dabei ist eine vorherige Aufspaltung in solvensge-
trennte Ionenpaare nicht nötig. Trotzdem hat der Übergangszustand
etwa die Struktur aus Gleichung (22), wobei das Metall sich
vorübergehend eine andere nukleophile Stelle im Molekül sucht.

Gerade die Metallierungsreaktion zeigt eine besonders starke Ab-
hängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel. Das
zeigt sich beispielsweise an der Metallierung des Benzols durch
Butyllithium. In Diethylether findet sie praktisch nicht statt ⁷⁵⁾,
in THF nur äußerst langsam ⁷⁶⁾, mit TMEDA (12) ⁷⁷⁾ oder DABCO (13) ⁷⁸⁾
erreicht man jedoch eine Metallierung in beträchtlichem Ausmaß.
Wie im Kapitel 2.2 ausgeführt, läßt sich dieser Lösungsmittelin-
fluß wieder auf die Entaggregation der Lithiumverbindung, den
Anstieg des Ionencharakters und die dielektrische Stabilisierung
des Übergangszustandes zurückführen ⁷⁹⁾.

Nicht immer ist der Ort der Metallierung eindeutig vorhersehbar.
Es gibt zwei Theorien darüber, welche Position des Kohlenwasser-
stoffes bevorzugt metalliert wird. Bryce-Smith ⁸⁰⁾ nimmt an, daß

die thermodynamische Stabilität der zu lösenden C-H-Bindung ausschlaggebend für die Metallierung ist. Benkeser⁸¹⁾ schließt dagegen aus seinen Experimenten mit natriumorganischen Verbindungen, daß der erste Angriff kinetisch kontrolliert ist, das endgültige Produkt jedoch das thermodynamisch stabilste ist.

Eine Sonderstellung bei der Metallierung nehmen Aromaten ein, die einen Sauerstoff- oder Stickstoff-haltigen Substituenten tragen. Während zur Metallierung von Alkylaromaten der einmolare Zusatz von TMEDA zur Reaktionsbeschleunigung nötig ist, werden diese Aromaten auch ohne Aktivierungsmittel ausreichend schnell metalliert - und zwar ausschließlich in ortho-Stellung zum Heteroatom. Das bekannteste Beispiel ist die Metallierung von Anisol, die schon in etherischen Lösungsmitteln und ausschließlich in ortho-Stellung erfolgt⁸²⁾. Hier kann im Übergangszustand die metallierende Lithium-Verbindung durch das Heteroatom (O,N) des Substituenten solvatisiert werden. Man nimmt an, daß eine energetische Absenkung des Übergangszustandes (side-step-Mechanismen) verantwortlich ist für die Reaktionsbeschleunigung und die eindeutige Bevorzugung der ortho-Stellung^{80,83)}.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Metallierung von Alkylbenzolen besonders wichtig. In der Literatur sind hier mehrere Arbeiten bekannt, die sich vor allem mit der Metallierung von Toluol mit BuLi/TMEDA befassen^{26,84)}.

Aber auch die Metallierungen von Ethylbenzol und Cumol unter den gleichen Bedingungen wurden untersucht^{85,86)}. In Tabelle 2 sind diese Ergebnisse in Form von Verhältniszahlen zusammengefaßt, wobei die Metallierung in para-Stellung jeweils gleich 1,0 gesetzt wird.

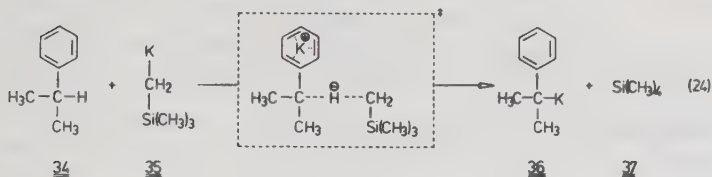
Metallierte Stellung	para	meta	ortho	benzyl
Toluol	1,0	2,0	0,7	29,7
Ethylbenzol	1,0	2,1	0,5	2,2
Cumol	1,0	1,9	0,3	0,1

Tabelle 2: Metallierungsverhältnisse bei der Metallierung verschiedener Alkylbenzole mit BuLi/TMEDA (Alle Ergebnisse sind auf die Metallierung in para-Stellung gleich 1,0 bezogen)

Obwohl die Benzylolithiumverbindungen in jedem Falle thermodynamisch viel stabiler sind als die verschiedenen Phenyllithiumderivate, ist der Anteil an Kernmetallierung schon beim Toluol beträchtlich. Bei Substitution in Benzylstellung nimmt dieser Anteil noch stark zu.

Screttas ⁸⁷⁾ vermutet auf Grund seiner Versuche, daß durch die Aktivierung von BuLi mit TMEDA die Selektivität zwischen Seitenkette und Kern bei der Metallierung nicht mehr so stark ausgeprägt ist. So findet er bei Metallierung in THF keine Kernmetallierungsprodukte mehr.

Schlosser ⁷⁴⁾ argumentiert dagegen mit den oben angeführten unterschiedlichen Metallierungsmechanismen. So kann er mit dem speziell für den Carbanionenmechanismus geeigneten Metallierungsmittel Trimethylsilylmethylkalium (35) sogar Cumol (34) 100 %-ig in Benzylstellung metallieren (Gleichung 24):



Kernmetallierung bedeutet demnach, daß die Metallierung nach dem Vierzentrenmechanismus (Gleichung 23) abläuft. Das Verhältnis zwischen meta- und para-Metallierung spiegelt dabei in fast allen Fällen das statistische Verhältnis 2 : 1 wider. Die ortho-Metallierung wird - abhängig von der Größe des Alkylrestes - sterisch mehr oder weniger gehindert. Außerdem ist die Konzentration an ortho-Metallierungsprodukten nach Smith ⁸⁸⁾ bei Aktivierung mit TMEDA zeitabhängig, weil sich das ortho-Produkt besonders bei erhöhter Temperatur langsam in die stabilere Benzylolithiumverbindung umwandeln kann. Er findet nach zweieinhalb Tagen 50 %-ige Umlagerung

der ortho-Lithiumverbindung in die Benzyllithiumverbindung, während die meta- und para-metallierten Produkte in geringerem Maße abnehmen.

Anders ist das bei Metallierung mit natriumorganischen Verbindungen. So tritt beispielsweise bei der Metallierung von Ethylbenzol mit Pentylnatrium ^{81,89)} unter kinetischer Kontrolle etwa die gleiche Produktverteilung auf wie in Tabelle 2. Diese Protonen isomerisieren jedoch sehr schnell in einer thermodynamisch kontrollierten Folgereaktion zur Benzylnatriumverbindung.

Mit einem Überschuß an Butyllithium/TMEDA sind auch Mehrfachmetallierungen von Toluol erreicht worden ⁹⁰⁾. Tabelle 3 zeigt die Produktverteilung dieses Ansatzes, die durch Silylierung mit Trimethylchlorsilan aufgeklärt wurde.

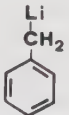
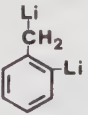
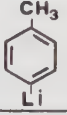
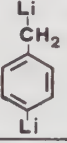
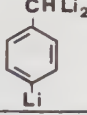
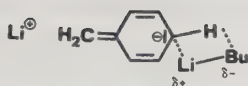
Produkt						
Konzentration [%]	23	2	7	1	11	46

Tabelle 3: Produktverteilung nach Metallierung von Toluol mit einem Überschuß BuLi/TMEDA

Es zeigt sich, daß vor allem Benzyllithiumverbindungen weitermetalliert werden, und zwar erfolgt die Zweitmetallierung dabei ausschließlich in ortho- und para-Stellung. West und Jones ⁹⁰⁾ vermuten, daß hier der elektrophile Angriff des Lithiums am Aromaten ausschlaggebend für den Ablauf der Reaktion ist und formulieren folgenden Übergangszustand:

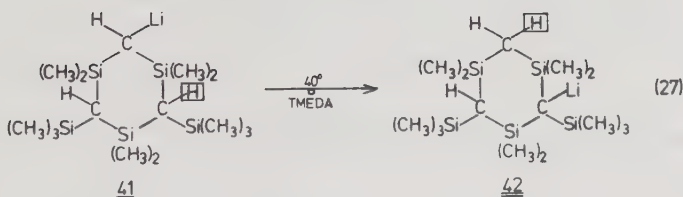


Die dreifach metallierte Verbindung aus Tabelle 3 ist sogar Hauptprodukt der Reaktion von Toluol mit überschüssigem Butyllithium/TMEDA.

Die entsprechende dreifach metallierte ortho-Verbindung kann wahrscheinlich deswegen nicht entstehen, weil die komplexierenden TMEDA-Moleküle in Benzylstellung die ortho-Stellung stark abschirmen.

und durch die stark exotherme Folgereaktion aus dem allgemeinen Schema heraus.

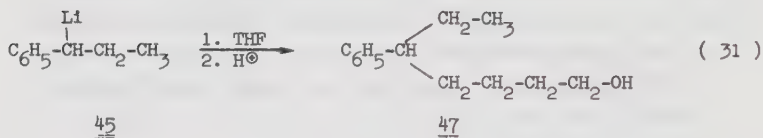
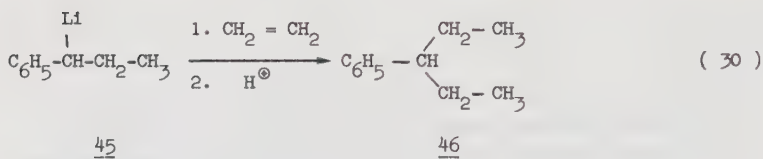
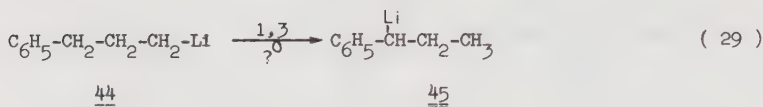
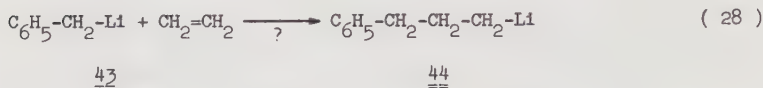
Anders ist das bei der von G. Fritz ⁹²⁾ berichteten Umlagerung an dem metallierten Tri-sila-cyclohexan ⁴¹⁾ (Gleichung 27):



41 ist das kinetisch kontrollierte Produkt bei der Metallierung des entsprechenden Kohlenwasserstoffes mit BuLi/TMEDA, das sich bei Temperaturerhöhung kernresonanzspektroskopisch verfolgbar in die durch drei Silylgruppen stabilisierte lithiumorganische Verbindung 42 umlagert. Es ist jedoch unter den drastischen Bedingungen von TMEDA und erhöhter Temperatur eine thermodynamisch gesteuerte intermolekulare Umlagerung ebenso möglich wie eine intramolekulare 1,3-Protonenverschiebung.

Die deutlichsten Hinweise auf eine solche Umlagerung ergeben sich aus der Untersuchung der Reaktion von Benzylolithium mit Ethylen in THF ⁵⁷⁾. Während in Diethylether nach Hydrolyse nur die homologe Reihe der n-Alkylbenzole gefunden wird (Gleichung 13), liegt in THF als Hauptreaktionsprodukt mit 26 % das verzweigte 3-Phenylpentan (46) vor. Das Auftreten von 1-Phenylpropyllithium (45)

während der Reaktion ist gesichert, denn neben den verzweigten Kohlenwasserstoffen findet man auch 14,5 % 5-Phenylheptanol-1 (47) - das nukleophile THF-Spaltungsprodukt von 45. Aus den Endprodukten der Hydrolyse wird auf folgende Reaktionen geschlossen (Gleichung 28 - 31):

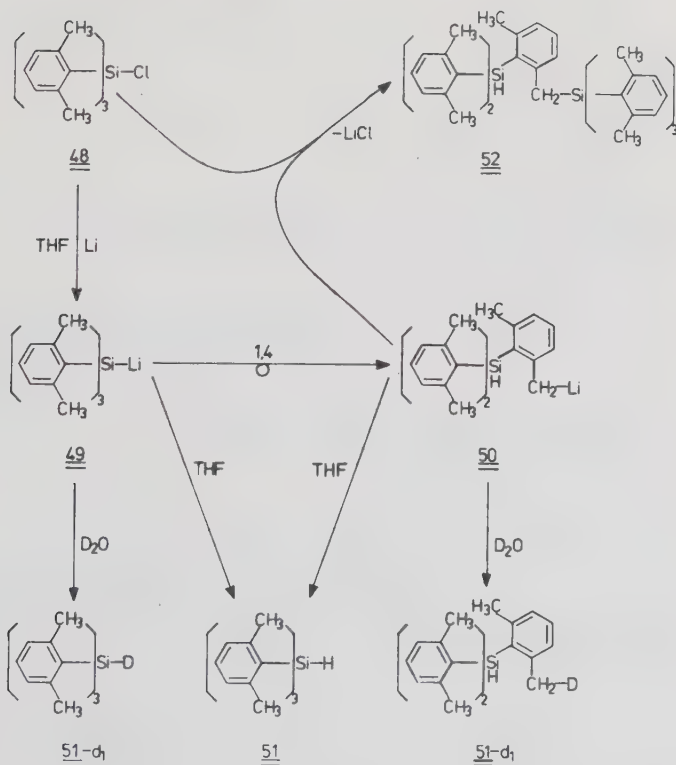


Erstaunlich ist dabei die geringe Endkonzentration von n-Propylbenzol (4 %) und das völlige Fehlen von weiteren unverzweigten Ethyleneinlagerungsprodukten.

Falls 3-Phenylpropyllithium (44) tatsächlich auftritt, würde das bedeuten, daß es sofort zu 45 umlagert, so daß Zersetzung oder Ethyleneinlagerung nicht zum Zuge kommen können.

Für eine 1,4-Protonenverschiebung gibt es dagegen einige Hinweise in der Literatur. So hat Mislow ⁹³⁾ bei seinen Untersuchungen an ortho-methylierten Triphenylsilyllithium-Verbindungen möglicherweise eine echte 1,4-Protonenverschiebung von Kohlenstoff zum Silicium gefunden. Wenn er nämlich eine Lösung von Tris-(2,6-xylyl)-lithio-silan (49) in THF nach 4 Stunden deuterolysiert, findet er zwei Drittel des Deuteriums in Benzylstellung. Außerdem entsteht das unsymmetrische Kopplungsprodukt 52, das nur durch Reaktion des Umlagerungsproduktes 50 mit zugetropftem Silylchlorid 48 erklärt werden kann (Schema 1).

Schema 1: Reaktionswege für das Tris-(2,6-xylyl)-lithio-silan (49) in THF

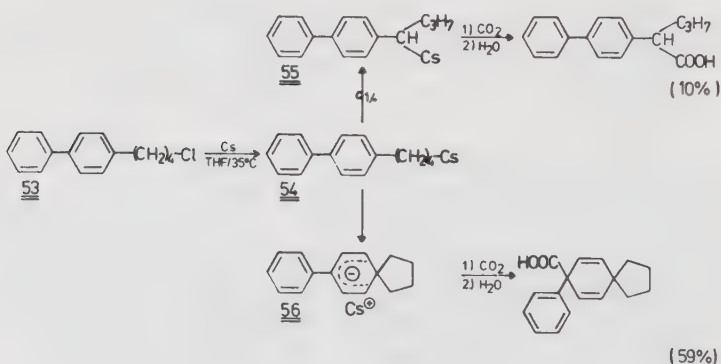


Setzt man allerdings statt der 2,6-Xylyl-Verbindung 49 das sehr ähnliche Tris-(o-tolyl)-lithiosilan ein, (unterscheidet sich von 49 nur durch das Fehlen einer Methylgruppe an den aromatischen Kernen), dann gibt es keine Hinweise auf eine entsprechende 1,4-Wasserstoff-Verschiebung.

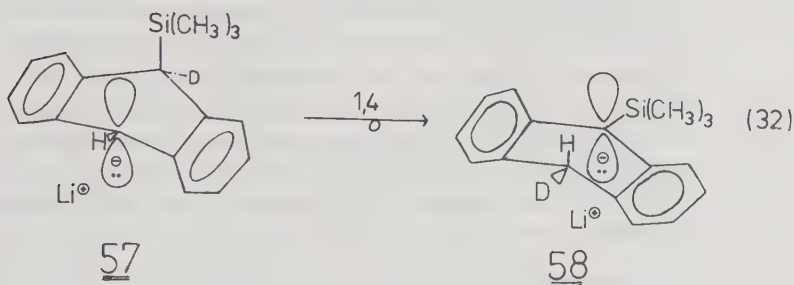
Mislow erklärt dies mit der propellerartigen Anordnung der drei Arylgruppen. Ist nur ein Methylsubstituent in ortho-Stellung vorhanden, so stellt sich dieser trans zur Silizium-Lithium-Bindung. Erst die zweite orthoständige Methylgruppe ist somit in unmittelbarer Nachbarschaft zur Si-Li-Bindung, so daß eine Umlagerung stattfinden kann.

Grovenstein ⁹⁴⁾ hat bei der Untersuchung der 1,4-Biphenylwanderung über das Spiroanion 56 sogar Hinweise auf eine Nebenreaktion erhalten, die auf eine 1,4 Protonenverschiebung über eine reine Kohlenwasserstoffkette hindeutet (Schema 2). Er hält zwar die Bildung von 55 durch diese Verschiebung für plausibel, jedoch die Aufklärung des Reaktionsmechanismus für erforderlich.

Schema 2: Intramolekulare Reaktionswege des 4-Biphenyl-
butylcaesiums (54) in THF



Auch eine 1,4-Deuteriumverschiebung von der 9- in die 10-Stellung am Dihydroanthracen-System ist vor kurzem bekannt geworden ⁹⁵⁾ (Gleichung 32):



Hier erfolgt die Metallierung zunächst kinetisch kontrolliert hauptsächlich in 10-Stellung zur Verbindung 57. Hydrolysiert man nach einer Stunde, so trägt 22 Prozent des entsprechenden Kohlenwasserstoffs das Deuterium in 10-Stellung. Vom Verfasser wird diese Tatsache mit einer intramolekularen 1,4-Deuteriumverschiebung nach Gleichung (32) zum durch die Silylgruppe zusätzlich stabilisierten 58 erklärt.

Auch für eine 1,4-Protonenverschiebung im Anschluß an eine Ethyleneinlagerung gibt es Hinweise und zwar beim 4-Phenylbutyllithium (62).

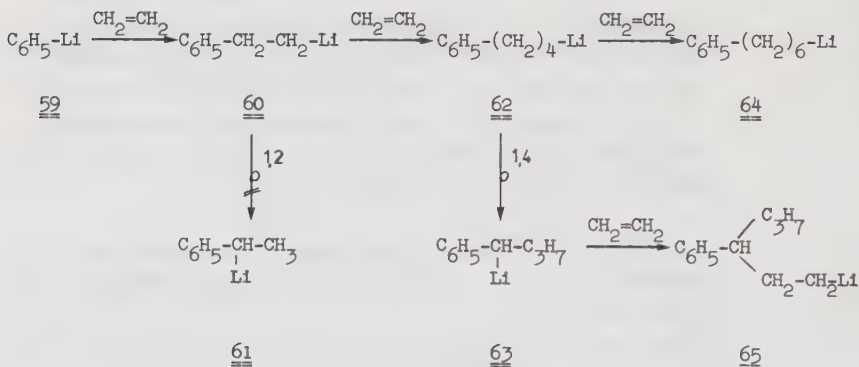
A. Maercker und J. Troesch ⁵⁷⁾ fanden nach der Hydrolyse einer Lösung von Phenyllithium in THF nach 10 Wochen folgende Produkte (ohne Benzol):

n-Alkylbenzole		verzweigte Alkylbenzole	
Ethylbenzol	41 %	2-Phenylbutan	1 %
n-Butylbenzol	7,2 %	3-Phenylhexan	15,3 %
n-Hexylbenzol	3,7 %	4-Phenyl-octan	6 %

Sämtliche Produkte sind durch Einlagerung des durch protophile THF-Zersetzung (Gleichung 9) entstandenen Ethylens zu erklären. Bei den verzweigten Produkten muß aber eine Ummetallierung in die Benzylstellung stattgefunden haben.

Dabei fällt auf, daß 2-Phenylbutan nur zu 1 % vorliegt, während von den höheren Homologen der verzweigten Alkylbenzole beträchtliche Konzentrationen vorhanden sind. Daraus läßt sich folgender Schluß ziehen: Das Phenyllithium (59) lagert zuerst zweimal hintereinander Ethylen ein zum 4-Phenylbutyllithium (62). Über zwei Drittel von 62 gehen nun eine 1,4-Protonenverschiebung zum 1-Phenylbutyllithium (63) ein, bevor eine andere Folgereaktion zum Zuge kommt, der Rest lagert weiteres Ethylen ein oder wird von THF zersetzt. Das umgelagerte 63 liefert nun durch weitere Ethylen-einlagerungen die entsprechenden verzweigten Produkte (Schema 3).

Schema 3: Vermutete Reaktionswege bei der Umsetzung von Phenyllithium (59) mit Ethylen in THF

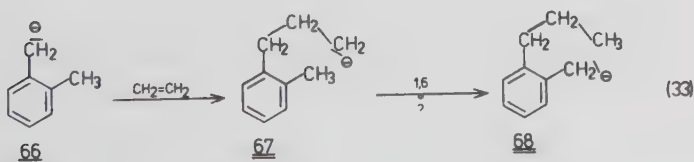


Die geringen Mengen an 2-Phenylbutan sind dagegen wahrscheinlich durch intermolekulare Metallierung von Ethylbenzol mit nachfolgender Ethyleneinlagerung entstanden.

Die Tatsache, daß erst nach zweimaliger Ethyleneinlagerung nennenswerte Mengen an verzweigten Produkten entstehen, ist zwar ein sehr indirekter aber doch deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer intramolekularen Umlagerung.

Für eine 1,5-Wasserstoffverschiebung gibt es dagegen bis jetzt keine Hinweise. Im Gegensatz dazu ist bei Radikalen die 1,5-Wasserstoffverschiebung als einzige Wasserstoffverschiebung bekannt (96,97,98).

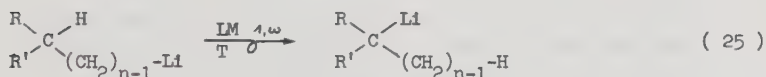
Sogar für den intramolekularen Verlauf einer Ummetallierung über sechs Kohlenstoffe gibt es in der Literatur einen Hinweis. So untersuchte H. Pines⁹⁹⁾ unter drastischen Bedingungen die Geschwindigkeit der Ethylierung von o- und p-methylsubstituierten Benzylanionen. Er ließ dabei o- und p-Xylol mit Natrium und einem Aktivator wie Pyridin zu den Benzylnatrium-Verbindungen reagieren. Diese beiden natriumorganischen Verbindungen wurden in einem rotierenden Autoklaven bei 210 °C unter einem Ethyldruck von 30 atm umgesetzt. Trotz vergleichbarer induktiver Effekte der Methylgruppen in ortho- und para-Stellung hatte nach vier Stunden das o-Methylbenzylnatrium (66) 30 mal schneller unter Ethylierung beider Methylgruppen reagiert. Diese Reaktionsbeschleunigung führt Pines darauf zurück, daß an der Ummetallierung von 67 nach 68 eine 1,6-Protonenverschiebung nach Gleichung (33) beteiligt ist.



Zusammenfassend kann man sagen, daß es vor allem auf die 1,4-Protonenverschiebung bei metallorganischen Verbindungen schon deutliche Hinweise gibt: jedoch fehlt bis jetzt noch der eindeutige Beweis, daß es sich bei diesen Ummetallierungen um intramolekulare Umlagerungen handelt.

5. Problemstellung der Arbeit

Aus dem vorigen Kapitel wird klar, daß es die Hauptaufgabe dieser Arbeit sein muß, den intramolekularen Verlauf der 1,ω -Protonenverschiebung bei metallorganischen Verbindungen zu beweisen. Die zweite wichtige Aufgabe besteht darin, die Bedingungen und Grenzen für diese Umlagerung durch gezielte Veränderung der Parameter zu untersuchen.



$\text{R}, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5; \text{H}; \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{LM} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}; \text{THF}, \text{TMEDA}, \text{THF-d}_8$

$n = 2, 3, 4, 5$ $T = -30^\circ\text{C} \text{ bis } +30^\circ\text{C}$

Ein wichtiger Faktor bei der Protonenverschiebung scheint die Art der carbanionenstabilisierenden Gruppen R und R' zu sein. Es soll untersucht werden, inwieweit eine Änderung der stabilisierenden Gruppen die Umlagerung beeinflusst. Es ist beabsichtigt, solche primären lithiumorganischen Verbindungen einzusetzen, die nach der erfolgten Protonenverschiebung als Benzyl-, Benzhydryl-, Fluorenyl- oder Silylmethyl-Anionen vorliegen.

Auch die Anzahl n der Methylengruppen, durch die die Länge der Kohlenwasserstoffkette zwischen den Reaktionszentren charakterisiert ist, ist ein wichtiger Parameter. Durch Variation der Kettenlänge n sollen die Grenzen und das Optimum für die intramolekulare Protonenübertragung herausgefunden werden, die ja über einen cyclischen Übergangszustand verläuft.

Über den Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf die Reaktions-

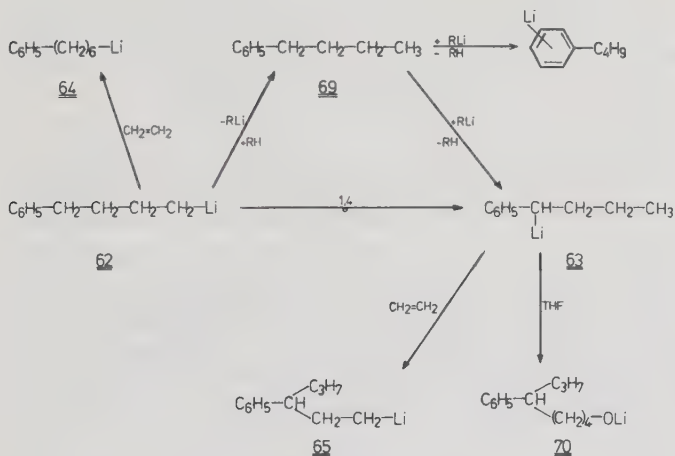
weise metallorganischer Verbindungen ist im Kapitel 2.2 schon einiges gesagt worden. Es müssen die Bedingungen gefunden werden, bei denen die intramolekulare Protonenverschiebung vor sich geht, ohne daß intermolekulare Metallierung oder Lösungsmittelzersetzung schon in beträchtlichem Maße stattfinden.

Ein weiterer Parameter soll dagegen konstant gehalten werden. Die Untersuchungen sollen sich auf lithiumorganische Verbindungen beschränken, weil sie sich trotz hoher Reaktivität noch in etherischen Lösungsmitteln ohne allzu schnelle Zersetzung lösen. Dadurch, daß man die Reaktion der Lösung mit der Kernresonanzspektroskopie direkt beobachten kann, läßt sich zu jedem Zeitpunkt der Reaktion eine Aussage über die Hauptprodukte machen.

So soll beispielsweise durch das NMR-Spektrum sichergestellt werden, daß die lithiumorganische Ausgangsverbindung auch tatsächlich vorliegt und daß eine radikalische Umlagerung während der Herstellung aus dem Bromid ausgeschlossen werden kann. Erst dann soll durch Zugabe eines aktivierenden Lösungsmittels die Umlagerung eingeleitet werden. Durch Vergleich mit den auf anderem Wege hergestellten Produkt der Umlagerung hat man dann die Möglichkeit, die Protonenverschiebung direkt mit Hilfe des NMR-Spektrums zu verfolgen.

In allen Fällen muß die jeweilige Lösung nach entsprechender Reaktionsdauer aufgearbeitet und gaschromatographisch untersucht werden, um die kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse durch eine zusätzliche Methode zu erhärten, und um Umlagerungen, Nebenreaktionen und Folgereaktionen (siehe Schema 4) quantitativ erfassen zu können.

Schema 4: Vereinfachter Überblick über mögliche Neben- und Folgeprodukte der 1,4-Protonenverschiebung von 62



Am Rande soll auch auf das Problem eingegangen werden, ob Ethyleneinlagerung und -abspaltung Gleichgewichtsreaktionen sind, denn beide Reaktionen sind im Rahmen der Arbeit von Bedeutung.

Entscheidend für die Aussagekraft der gaschromatographischen Analyse eines metallorganischen Ansatzes ist die Art der Derivatisierung. Nachdem in der Diplomarbeit ¹⁰⁰⁾ schon Erfahrung gesammelt wurde in der Hydrolyse und Deuterolyse sowie in der Aufarbeitung mit festem Kohlendioxid, soll nun auch die Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan erprobt werden.

Selbst bei der Deuterolyse läßt sich nämlich nachträglich nicht mehr exakt feststellen, welche lithiumorganischen Verbindungen in welcher Konzentration vorlagen. So ergeben beispielsweise die 5 verschiedenen Metallierungsprodukte des Ethylbenzols am Kern und in 1- und 2-Stellung nach der Deuterolyse zusammen mit dem un-deuterierten Ethylbenzol nur einen einzigen Peak im Gaschromatogramm. Selbst die exakteste Analyse des Massenspektrums von diesem Peak läßt da nicht einmal mehr qualitative Aussagen zu.

Bei der Carboxylierung mit Trockeneis existiert dieses Problem zwar nicht mehr, da nach Veresterung der Säuren mit Diazomethan für jedes der verschiedenen Metallierungsprodukte ein Methylester vorliegt, der sich gaschromatographisch mit einer geeigneten Säule von den übrigen trennen läßt. Die Verhältnisse der jeweiligen Ester geben jedoch unter Umständen nicht die tatsächlichen Verhältnisse der ursprünglichen metallorganischen Verbindungen wieder. Wie Vorversuche gezeigt haben, erfolgt die Carboxylierung im Gegensatz zur Silylierung nicht quantitativ. So ist die Ausbeute bei Aryllithiumverbindungen schlechter als bei Alkyl- oder gar Benzyllithiumverbindungen. Zusätzlich ist beim Ausschütteln mit Hydrogenkarbonat-Lösung das Lösungsverhalten unterschiedlicher Säuren sehr verschieden. Schließlich ergeben sich auch dadurch noch Schwierigkeiten, daß durch die Einführung einer relativ polaren Estergruppierung höherflüchtige Moleküle gaschromatographisch nicht mehr zu untersuchen sind.

Alle diese Nachteile können mit der Silylierung der Lithiumalkyle vermieden werden. Es werden lediglich die Lithiumatome durch die Trimethylsilylgruppe ersetzt, sonst bleibt die Zusammensetzung der Lösung jedoch unverändert.

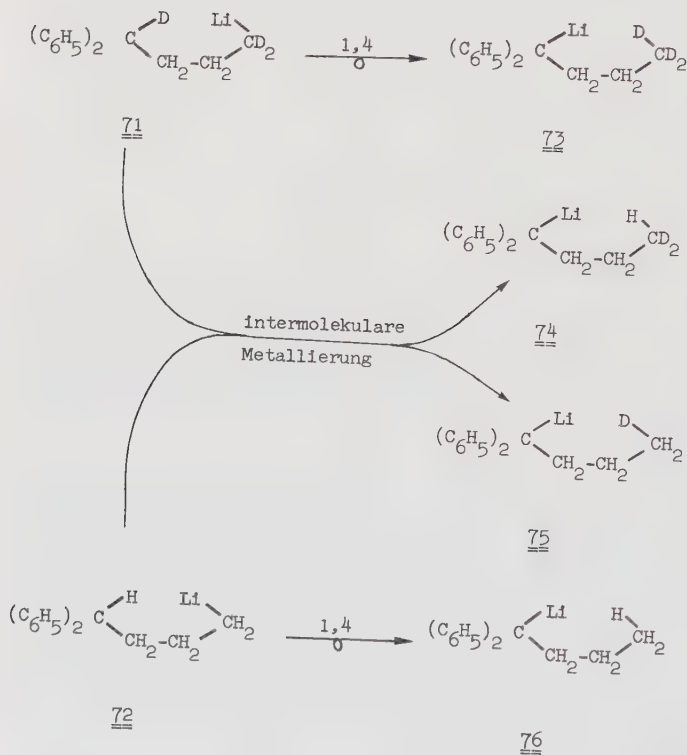
Als möglicher Nachteil kommt hier jedoch die große Zahl verschiedener GC-Peaks in Frage, die Trennprobleme aufwirft. Da uns jedoch seit kurzer Zeit Geräte mit verschiedenen Kapillarsäulen zur Verfügung stehen, sollte dieses Problem lösbar sein.

Ein anderes Problem ist die Identifizierung der Silylderivate, die zum großen Teil in der Literatur noch nicht bekannt sind. Mit der GC-MS-Kombination läßt sich jedoch von jeder Verbindung ein Massenspektrum erhalten. Es müssen allerdings sehr viele Vergleichspräparate hergestellt werden, um so genügend Material über die Zerfallsmechanismen der Silylverbindungen in die Hand zu bekommen. Möglicherweise lassen sich dann schon an Hand des Massenspektrums einigermaßen sichere Aussagen über die Struktur einer noch nicht identifizierten Verbindung machen. Die meisten Zuordnungen sollen jedoch auch durch Zuspitzen einer Vergleichssubstanz gaschromatographisch abgesichert werden.

Mit Hilfe der Vergleichssubstanzen besteht dann auch die Möglichkeit, aus den Flächenprozenten des Integrators die korrekten Mol-Prozente zu berechnen. Da der FID des Gaschromatographen gerade für Silylverbindungen eine geringe Empfindlichkeit (stoffspezifische Korrekturfaktoren $f_{\text{Benzol}} = 1,4 - 1,7$) hat, ist es hier besonders wichtig, die stoffspezifischen Korrekturfaktoren zu berücksichtigen.

Zusätzlich zu den Ansätzen mit einer einzigen Ausgangsverbindung sind spezielle Ansätze geplant, wobei äquimolare Mengen vergleichbarer Lithiumorganyle mit verschiedenen Kettenlängen n zusammen angesetzt werden. Da die äußeren Bedingungen dann exakt die gleichen sind, kann man die Geschwindigkeit der Umlagerung in Abhängigkeit von der Kettenlänge n besonders gut vergleichen. Der Einfluß von n auf die Geschwindigkeit der Protonenverschiebung wäre ja schon ein Beweis für den intramolekularen Verlauf der Umlagerung. Um darüber hinaus einen direkten und eindeutigen Beweis für den intramolekularen Charakter der Umlagerung zu bekommen, ist ein Versuch mit einer spezifisch deuterierten Verbindung geplant. Es soll 4,4-Diphenyl-1,1,4-trideuterobutyllithium (71) zusammen mit undeuteriertem 4,4-Diphenyl-butyllithium (72) unter Umlagerungsbedingungen zur Reaktion gebracht werden (Schema 5).

Schema 5: Mögliche Produkte beim äquimolaren Ansatz von 71 und 72



Bei rein intramolekularem Verlauf der 1,4-Protonenverschiebung dürfen die Produkte 74 und 75 mit einem oder zwei Deuteriumatomen nicht entstehen.

Um die Geschwindigkeit und den genauen Verlauf der intermolekularen Metallierung und anderer möglicher Nebenreaktionen unter Umlagerungsbedingungen festzustellen, sollen zuerst die Reaktionen von 2-Phenylethyllithium (60) untersucht werden. Wie schon in Kapitel 1 erläutert, ist hier eine intramolekulare 1,2-Protonenverschiebung aus stereoelektronischen Gründen ausgeschlossen.

6. Eigene Untersuchungen

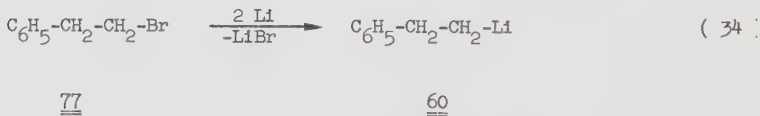
6.1 ω -Phenyl-alkyllithiumverbindungen

6.1.1 2-Phenyl-ethylolithium (60)

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen bei den Umsetzungen und kernresonanzspektroskopische Ergebnisse

Das 2-Phenylethyllithium (60) dient als Modellsubstanz beim Studium der intermolekularen Metallierung und anderer Nebenreaktionen. Schon A. Maercker und H. Troesch⁵⁷⁾ hatten ja festgestellt, daß das durch Ethyleneinlagerung entstandene 2-Phenylethyllithium (60) in THF erst nach nochmaliger Ethyleneinlagerung Protonenverschiebung eingehen kann (Kapitel 4). 60 soll unter den gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht werden wie später die höheren Homologen, bei denen intramolekulare Umlagerung erwartet wird.

Es werden zwei Ansätze mit verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht. Beim ersten Ansatz wurden 0,25 Mol 2-Phenylethylbromid (77) in insgesamt 100 ml trockenem argongesättigtem Diethylether mit einem Überschuß Lithium bei -30°C umgesetzt (Gleichung 34).



Eine kleine Probe wurde unter Argon in ein mit einem Schliffstopfen verschließbares NMR-Röhrchen überführt und mit etwas Cyclohexan- d_{12} ('Locksubstanz') versetzt. Trotz der störenden Diethylether-Signale ist das charakteristische Spektrum von 2-Phenylethyllithium (60)

- wie in Tabelle 4 aufgeführt - deutlich zu erkennen.

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]
C_6H_5	7,26	m	-
$Ar-CH_2$	2,84	t	9,1
CH_2-Li	-0,57	t	9,1

Tabelle 4: Chemische Verschiebung der NMR-Signale von
 $C_6H_5-CH_2-CH_2-Li$ in Diethylether
60

Setzt man die Integration der 5 aromatischen Protonen zu der Integration der zwei carbanionischen Methylenprotonen ins Verhältnis, so ergibt sich eine Ausbeute an 60 von etwa 70 %. Zwei Drittel des Ansatzes wurden sofort mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet, um später 1-Phenyl-2-trimethylsilyl-ethan als Vergleichssubstanz zur Verfügung zu haben.

Das restliche Drittel wurde mit 8 ml THF versetzt, und 20 Stunden später wurde die rötliche Lösung mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet. Zu diesem Zeitpunkt lagen noch etwa 40 % der Ausgangsverbindung 60 vor. Der zweite Ansatz sollte Aufschluß über die Langzeitreaktionen von 2-Phenylethyllithium(60) geben. Dazu wurde die Reaktion direkt im NMR-Röhrchen unter Verwendung der Mikroapparatur nach Maercker und Weber ^{101,102)} durchgeführt.

Dieses Herstellungsverfahren in NMR-Röhrchen hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen. Einerseits läßt sich die Reaktion durch das Kernresonanzspektrum jederzeit ohne Umfüllen unter Schutzgas verfolgen. Zum anderen kann man wegen der geringen Mengen auch mit

deuterierten Lösungsmitteln arbeiten, die gleichzeitig als 'Locksubstanz' dienen.

Aus der Deuterierung der Lösungsmittel ergeben sich zwei weitere große Vorteile. Einmal läßt sich der gesamte Bereich des Spektrums ohne störende Lösungsmittelsignale beobachten. Zusätzlich sind die deuterierten Lösungsmittel wegen des Isotopeneffektes aber auch bedeutend stabiler, so daß störende Lösungsmittelreaktionen (Kapitel 3.1) und die sich daraus ergebenden Ethyleneinlagerungen viel langsamer ablaufen. Diese Tatsache wurde schon von Maercker und Theysohn ⁴⁷⁾ festgestellt und mit einem kinetischen Isotopeneffekt des Deuteriums beim Angriff einer Alkylolithiumverbindung erklärt.

Es wurden 1,5 mmol 2-Phenylethylbromid(77) unter Argon bei -70 °C im NMR-Röhrchen in 600 µl THF-d₈ mit Lithium umgesetzt. Das Kernresonanzspektrum entspricht dem des ersten Ansatzes aus Tabelle 4, und aus der Integration ergibt sich hier eine Ausbeute von etwa 78 %. Wegen der fehlenden Lösungsmittelsignale ist hier schon direkt nach der Herstellung das Triplett der Methylgruppe vom Ethylbenzol (78) zu erkennen, dessen Integration eine Konzentration von 12 % ergibt.

Der in der rötlich gefärbten Reaktionslösung ausgefallene Schlamm führte jedoch zu großen Problemen mit der Auflösung, obwohl das zugeschmolzene Röhrchen sehr lange zentrifugiert wurde. Da der Schlamm bei der Rotation des Röhrchens sofort wieder aufgewirbelt wurde, mußte die Probe ohne Rotation des Röhrchens vermessen werden.

Trotzdem konnte man gut verfolgen, wie das Triplett der carbanionischen Methylengruppe bei - 0,60 ppm innerhalb von 12 Tagen auf Kosten eines neu entstandenen Triplettts einer Methylgruppe bei 1,22 ppm völlig verschwand. Abbildung 4 zeigt das NMR-Spektrum des Ansatzes nach 18 Stunden, und in Tabelle 5 werden die Signale zugeordnet.

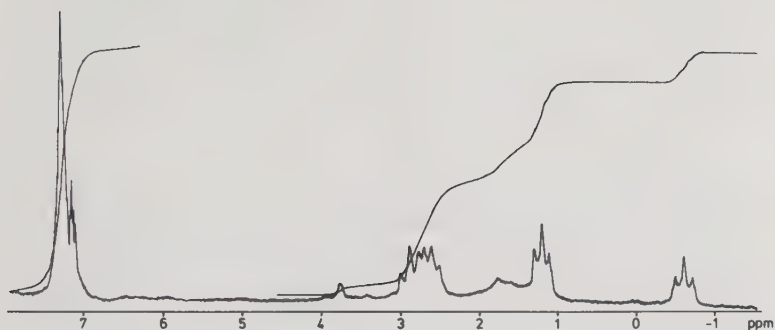


Abbildung 4: NMR-Spektrum des Ansatzes von 60 in THF- d_8
nach 18 Stunden (ohne Rotation vermessen)

Protonen von	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]
<u>60</u>			
C_6H_5	7,00 - 7,59	m	-
Ar- CH_2	2,90	t	9,1
CH_2-Li	-0,60	t	9,1
Ethylbenzol <u>78</u>			
C_6H_5	7,00 - 7,59	m	-
Ar- CH_2	2,62	quart.	7,6
CH_3	1,22	t	7,6

Tabelle 5: NMR-Signale des Ansatzes von $C_6H_5-CH_2-CH_2-Li$ 60
nach 18 Stunden in THF- d_8 (Abbildung 4)

Da die chemische Verschiebung der Methylgruppe von Ethylbenzol (78) in THF laut Literatur ¹⁰⁴⁾ bei 1,22 ppm liegt, werden alle Signale darauf bezogen. Die Zugabe von TMS empfiehlt sich bei Alkylolithiumverbindungen nicht, da TMS durch diese langsam metalliert wird ⁴⁷⁾ und so in die Reaktionen eingreift.

Außer der Entstehung von Ethylbenzol (78) auf Kosten von 60 , die sich mit Lösungsmittelreaktionen und Ummetallierung erklären läßt, ergibt sich keine weitere Information aus dem NMR-Spektrum. Erst nach einer gaschromatographischen Analyse lassen sich hier genauere Angaben machen. Die charakteristischen aromatischen Signale einer Benzylolithiumverbindung ¹⁰⁵⁾ treten dagegen niemals im NMR-Spektrum auf, obwohl deren tiefrote Farbe schon nach 10 Minuten sichtbar war. Auch dieser Widerspruch muß in der gaschromatographischen Analyse geklärt werden.

6.1.1.2 Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse

6.1.1.2.1 Allgemeines

Während der Ansatz in Diethylether /THF schon 20 Stunden nach THF-Zugabe mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet wurde, wurde der Ansatz in THF-d₈ erst nach 15 Tagen silyliert.

Die Reaktionsgemische wurden jeweils auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen untersucht, um auszuschließen, daß die Ergebnisse durch Überlagerung zweier Substanzen verfälscht werden.

Um die einzelnen Peaks zu identifizieren, nahm man zuerst mit Hilfe einer GC-MS-Kombination von jedem Peak ein Massenspektrum auf. An Hand von charakteristischen Bruchstück-Massenpeaks können nun schon Aussagen über die Struktur der einzelnen Reaktionsprodukte gemacht werden. In den allermeisten Fällen wurden die

Verbindungen dann eindeutig identifiziert, indem man ein Vergleichspräparat herstellte, das beim Zuspritzen zum Reaktionsgemisch Peakerrhöhung und ein identisches Massenspektrum zeigte. Die auf diese Weise exakt identifizierten Substanzen sind in den Tabellen jeweils durch ein + gekennzeichnet. Das gleiche Verfahren wurde bei allen anderen Ansätzen ebenso angewandt.

6.1.1.2.2 Produkte aus Radikalnebenreaktionen und deren Folgeprodukte

Die Produkte aus Radikalnebenreaktionen und deren Folgeprodukte, die während der Darstellung von 2-Phenylethyllithium (60) (Kapitel 3.3) entstanden sind, sollen unabhängig von den carbanionischen Produkten diskutiert werden. In Tabelle 6 sind von beiden Ansätzen diese über Radikale entstandenen Produkte mit deren Folgeprodukten zusammengefaßt.

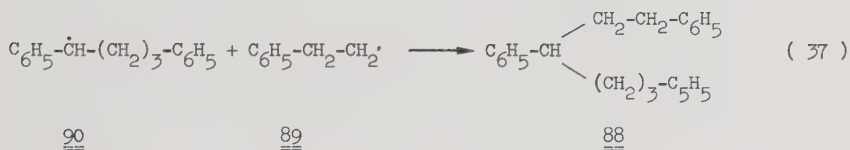
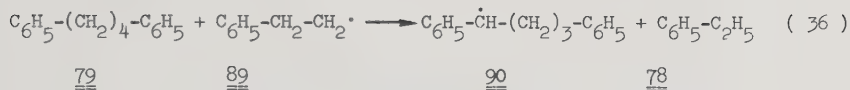
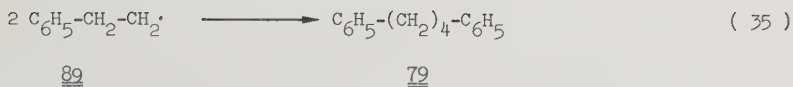
Ein Problem ist es dabei, den auf radikalischem Weg entstandenen Anteil an Ethylbenzol (78) zu bestimmen. Bei der kernresonanzspektroskopischen Analyse des nach 20 Stunden aufgearbeiteten ersten Ansatz ergab sich aus der Integration ein Gesamtanteil an Radikalnebenreaktionen von 30 %. Der Anteil an radikalisch entstandenem Ethylbenzol (78) wird deswegen in diesem Ansatz auf 11,1 % festgelegt, damit sich gaschromatographisch ebenfalls ein Gesamtanteil von 30 % in Tabelle 6 ergibt.

Erstaunlicherweise findet man neben den 9,1 % Dimerisierungsprodukt 79 auch 9,2 % eines trimeren Kopplungsproduktes (88). Die folgenden Gleichungen (35, 36, 37) zeigen den Reaktionsweg für diese radikalischen Nebenprodukte. Entscheidend für die Entstehung von 88 ist dabei die Radikalübertragung nach Gleichung (36), wobei sich das stabilere Benzylradikal 90 bildet.

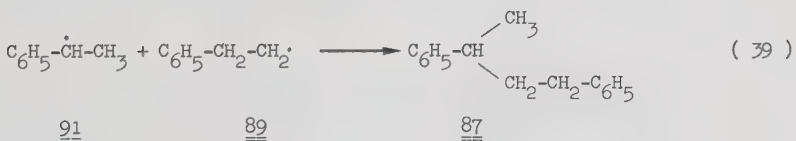
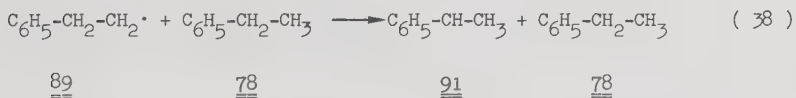
Tabelle 6: Zusammenstellung der Produkte aus Radikalnebenreaktionen und deren Folgeprodukte bei den Ansätzen mit 2-Phenylethyl-lithium (60) (vgl. Abbildung 5)

Subst. Nr.	Strukturformel		1. Ansatz (Et ₂ O/THF) nach 20 Std. silyl. [Mol %]	2. Ansatz (THF-d ₈) nach 15 Tg. silyl. [Mol %]
<u>78</u>		+	11,1	12,0
<u>79</u>		+	9,13	1,99
<u>80</u>			0,14	1,03
<u>81</u>			0,07	0,48
<u>82</u> (d ₄)			0,02	1,37
<u>83</u>			0,04	-
<u>84</u>			-	0,23
<u>85</u>			-	0,30
<u>86</u>			-	0,25
	Diastereomerenpaar		-	0,37
<u>87</u>			0,30	0,88
<u>88</u>			9,20	0,99
Summe			30,00	19,89

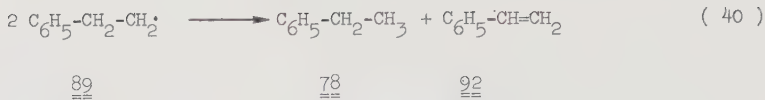
Ein x über einer CH₂-Gruppe bedeutet, daß diese im 2. Ansatz durch die CD₂-Gruppe zu ersetzen ist.



Auch das verzweigte Kopplungsprodukt 87 (0,3 %) entsteht, indem eine Radikalübertragung in die Benzylstellung des Ethylbenzols stattfindet (Gleichung 38 und 39).



Eine Disproportionierung der Radikale 89 nach Gleichung (40) kann man nicht direkt nachweisen, da sich das Styrol (92) durch Polymerisation dem Nachweis entzieht.



Auf indirektem Wege läßt sich der Anteil der Disproportionierung jedoch über das Ethylbenzol (78) abschätzen. Ethylbenzol (78) bildet sich nämlich auf radikalischem Wege entweder bei der Disproportionierung nach Gleichung (40) oder bei Radikalübertragungsreaktionen. Die einzige Radikalübertragungsreaktion, bei der zusätzlich 78 entsteht, wird durch Gleichung (36) beschrieben, wobei sich in der Folgereaktion nach Gleichung (37) 9,2 % des trimeren Produktes 88 bilden. Für die Disproportionierung bleibt also noch ein Anteil von knapp 2 %.

Die übrigen Produkte aus der ersten Spalte von Tabelle 6 erklären sich durch Metallierung des Kopplungsproduktes 79. Insgesamt sind innerhalb der 20 Stunden weniger als 3 % von 79 metalliert worden. Während die meta- und para-metallierten Produkte bei der Aufarbeitung als solche vorliegen (angezeigt durch die Silylverbindungen 80 und 81), lagert das in Benzylstellung metallierte Produkt sofort Ethylen ein (angezeigt durch 82 und 83).

Etwaige Folgeprodukte des trimeren Kopplungsproduktes 88 können dagegen wegen der geringen Flüchtigkeit nicht mehr gaschromatographisch erfaßt werden.

Beim Ansatz in deuteriertem THF (2. Ansatz, Gaschromatogramm in Abbildung 5) ließ sich der auf radikalischem Wege entstandene Anteil an Ethylbenzol (78) kernresonanzspektroskopisch auf 12 % festlegen. Da der Gesamtanteil der Radikalnebenreaktionen nach dem NMR-Spektrum etwa 22 % ausmacht, sind hier nur ungefähr 10 % an Kopplungs- und deren Folgeprodukte enthalten.

Wegen der langen Reaktionszeit und wegen des polaren Lösungsmittels lag jedoch nach 15 Tagen in THF-d₈ über die Hälfte des Kopplungsproduktes 79 in Form von Folgeprodukten vor. Tabelle 6 enthält nicht alle Produkte, da zusätzlich eine Vielzahl nicht identifizierter Substanzen mit jeweils relativ geringen Konzentrationen vorhanden sind (vergleiche Abbildung 5). Auch nach 15 Tagen lagen die Kernmetallierungsprodukte noch als solche vor (angezeigt durch die Silylderivate 80 und 81), während die in Benzylstellung metallierten Produkte Ethylen-d₄ eingelagert haben (82-d₄ und 86). Die Verhältnisse der verschiedenen Metallierungsprodukte untereinander entsprechen etwa denen beim Ethylbenzol ⁸⁵⁾ (vergleiche Tabelle 2).

Von den Derivaten der di- und trimetallierten Kopplungsprodukte werden nur 84 und 85 erfaßt und auch hier ist die exakte Struktur nicht bekannt.

Da über die Hälfte des Dimerisierungsproduktes 79 in Form von Folgeprodukten vorliegt, muß man annehmen, daß vom Trimerisierungsprodukt 88 ebenfalls über 1 % gaschromatographisch nicht mehr zu erfassende Folgeprodukte vorliegen.

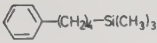
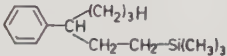
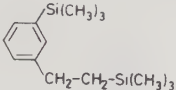
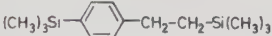
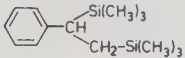
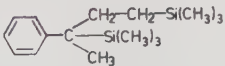
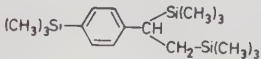
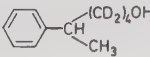
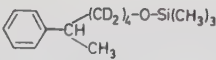
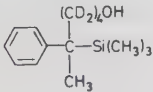
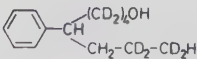
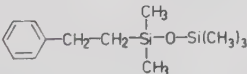
Durch die nicht erfaßten Produkte beträgt der Anteil an Radikalnebenprodukten in Tabelle 6 Spalte 2 nur 20 % statt der nach dem NMR-Spektrum zu erwartenden 22 %.

6.1.1.2.3 Folgeprodukte des 2-Phenylethyllithiums (60)

Nachdem alle radikalischen Produkte schon im vorigen Kapitel abgehandelt sind, kann man alle übrigen Substanzen auf Reaktionen des 2-Phenylethyllithiums (60) zurückführen. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen und massenspektroskopischen Untersuchungen beider Ansätze zusammengefaßt.

Tabelle 7: Zusammenstellung der Folgeprodukte von 2-Phenylethyllithium (60) nach Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan (vergl. Abb.5)

Subst. Nr.	Strukturformel		1. Ansatz (Et ₂ O/THF) nach 20 Std. silyl. [Mol %]	2. Ansatz (THF-d ₈) nach 15 Tg. silyl. [Mol %]	
<u>78</u>		+	28,67	35,06	a
<u>93</u>		+	38,45	0,04	
<u>94</u>		+	0,35	7,86	
<u>95</u>		+	0,16	3,74	
<u>96</u>		+	0,05	1,37	
<u>97</u>		+	0,05	0,04	
<u>98</u> (-d ₄)		(+)	0,01	12,07	b
<u>99</u> (-d ₄)			0,51	0,55	
<u>100</u>			-	0,54	
<u>101</u> (-d ₄)			0,03	0,60	
<u>69</u> (-d ₄)		+	0,09	0,62	

Subst. Nr.	Strukturformel		1. Ansatz (Et ₂ O/THF) nach 20 Std. silyl. [Mol %]	2. Ansatz (THF-d ₈) nach 15 Tg. silyl. [Mol %]	
<u>102</u>		+	1,06	-	b
<u>103</u>		(+)	0,04	-	
<u>104</u>			0,06	-	c
<u>105</u>			0,03	-	
<u>106</u>			0,06	-	
<u>107</u>			0,07	-	
<u>108</u>			0,02	-	
<u>109</u>		(+)	-	15,67	d
<u>110</u>		(+)	-	0,90	
<u>111</u>			-	0,55	
<u>112-d</u> ₁₂		(+)	-	0,32	
<u>113</u>		(+)	0,29	0,18	e
	Summe		70,00	80,11	

a = Produkte mit Ethylbenzol als Grundgerüst

b = Produkte aus Ethyleinlagerungen

c = mehrfach silylierte Produkte

d = nukleophile THF-Spaltungsprodukte

e = Schliffettreaktionsprodukt

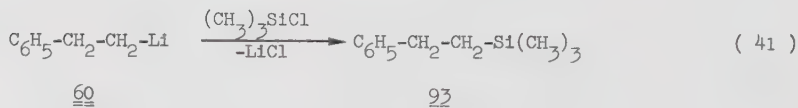
Ein x über einer CH₂-Gruppe bedeutet, daß diese im zweiten Ansatz durch die CD₂-Gruppe zu ersetzen ist.

Ein + in Klammern bedeutet, daß keine Vergleichssubstanz in reiner Form vorliegt sondern daß die Substanz Bestandteil eines Reaktionsgemisches ist.

Zuerst soll nur auf den 1. Ansatz eingegangen werden, der nach 20 Stunden silyliert wurde.

Aus der Integration des Kernresonanzspektrums direkt vor der Aufarbeitung ergab sich zu diesem Zeitpunkt eine Restkonzentration der Ausgangsverbindung 60 von etwa 40 %.

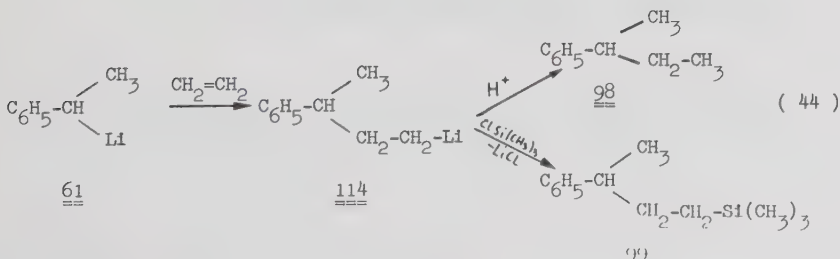
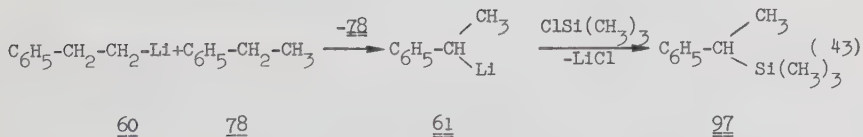
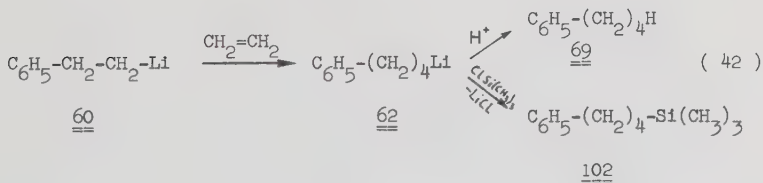
Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt dieser Wert gut mit den 38,5 % der Silylverbindung 93 überein, die nach Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan aus der Ausgangsverbindung 60 entsteht (Gleichung 41).



31,5 % der Ausgangsverbindung haben also während der 20 Stunden zu anderen Substanzen abreagiert. Dabei ist die Entstehung von Ethylbenzol (78) durch protophile Spaltung der Lösungsmittel (vergl. Kapitel 3.1) mit 28,7 % hier eindeutig die Hauptreaktion.

Damit bleiben nur knapp 3 % für andere Reaktionen der Ausgangsverbindung übrig. Die noch nicht erwähnten Substanzen aus Tabelle 7 entstehen entweder durch Metallierung oder durch Einlagerung des durch Lösungsmittelzerersetzung entstehenden Ethylens.

Zwei verschiedene Ethyleneinlagerungsprodukte sind in Form der Silylderivate 102 und 99 vorhanden. Während 102 direkt durch Reaktion der Ausgangsverbindung 60 nach Gleichung (42) entsteht, muß bei 99 eine intermolekulare Ummetallierung nach Gleichung (43) vorausgegangen sein. Erst dann erfolgt Ethyleneinlagerung nach Gleichung (44).



Dabei fällt auf, daß etwa ein Zehntel der Alkylolithiumverbindung 62 Protolyse zu 69 eingegangen ist, während 114 praktisch nicht zu 98 abreagiert hat. Durch die langsame Ummetallierung nach Gleichung (43) entsteht 114 also offenbar erst kurz vor der Aufarbeitung. Die Benzylolithiumverbindung 61 selbst (angezeigt durch die Silylverbindung 97) liegt offensichtlich immer nur in Spuren in der Lösung vor, da sie sehr schnell unter Ethyleneinschiebung nach Gleichung (44) weiterreagiert.

Außer der Benzylolithiumverbindung 61 konnten auch sämtliche möglichen Kernmetallierungsprodukte des Ethylbenzols (78) im Ansatz nachgewiesen werden (angezeigt durch die Silylverbindungen 94, 95 und 96). In der Zusammenfassung (Tabelle 8) wird eingehend auf die Verhältnisse der Metallierungsprodukte eingegangen.

Zusätzlich zu diesen Mono-Metallierungsprodukten findet man aber auch Spuren von dimetallierten Produkten (vergleiche 104, 105 und 106), die sich durch Metallierung von 2-Phenylethyllithium (60) selbst ergeben, und zwar entweder in Benzylstellung oder am Kern. Diese Metallierung von 60 scheint mindestens um den Faktor 7 langsamer zu verlaufen als die von Ethylbenzol (78). Eine genaue Aussage läßt sich aber wegen der sich im Laufe der Zeit ändernden Konzentrationen nicht machen. Auch ein dreifach metalliertes Produkt (vergleiche 108) ist in Spuren vorhanden. Wegen des fehlenden Vergleichspräparates kann aber dessen Struktur nicht eindeutig festgestellt werden.

Völlig anders sieht die Produktverteilung des 2. Ansatzes (in THF-d₈) aus. Tabelle 7 enthält die Ergebnisse, wie sie sich aus dem Gaschromatogramm in Abbildung 5 ergeben.

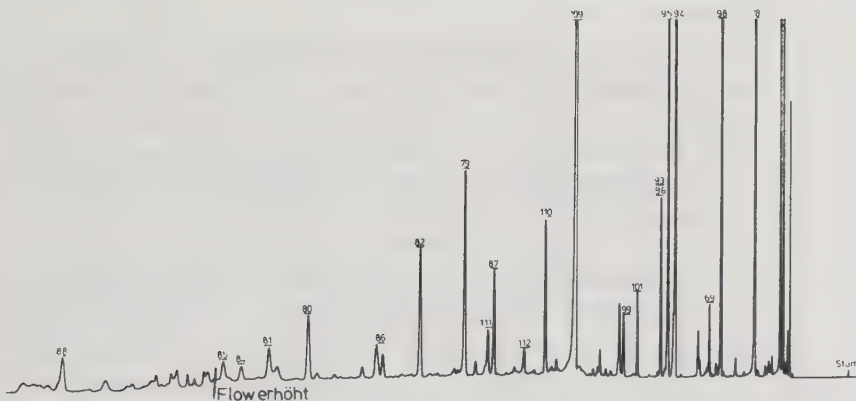


Abbildung 5: Gaschromatogramm des nach 15 Tagen silylierten Ansatzes von 2-Phenylethyllithium (60) in THF-d₈ (Kapillarsäule OV 101)

Nach den 15 Tagen ist nur noch eine Spur der Ausgangsverbindung 60 (angezeigt durch die Silylverbindung 93) vorhanden. Die Lösungsmittelreaktionen sind hier durch die Deuterierung langsamer abgelaufen, so daß zum Zeitpunkt der Aufarbeitung deutlich weniger als die Hälfte der Ausgangsverbindung 60 als Ethylbenzol (78) vorliegt. Dabei ist nur etwa ein Drittel des Ethylbenzols (78) ebenso wie alle anderen durch Protolyse entstandenen Kohlenwasserstoffes in diesem Ansatz monodeuteriert. Das Verhältnis von Metallierung zu Lösungsmittelzersetzung beträgt in diesem Ansatz also etwa 2 : 1.

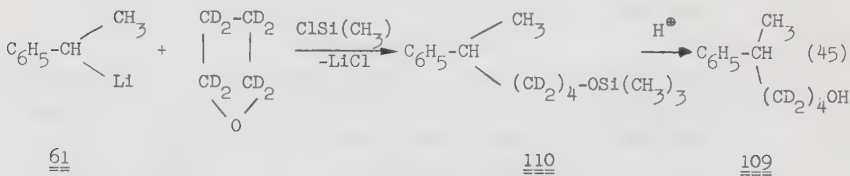
Dadurch ist der Anteil der Metallierungsprodukte von 78 und deren Folgeprodukte mit insgesamt etwa 45 % sehr hoch. Etwa 13 % lagen bei der Aufarbeitung als Kernmetallierungsprodukte vor und konnten als die entsprechenden Silylderivate 94, 95 und 96 identifiziert werden.

Die benzylmetallierte Verbindung 61 dagegen (angezeigt durch die Silylverbindung 97) lag bei der Aufarbeitung fast ausschließlich

in Form von Sekundärprodukten vor. Diese sind jedoch auf Grund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen völlig anders zusammengesetzt als im ersten Ansatz. Es werden sieben verschiedene Folgeprodukte der Metallierung in Benzylstellung gefunden, nämlich die Verbindungen 98-d₄, 99-d₄, 100, 101-d₄, 109, 110 und 111 mit insgesamt über 30 %.

Die ersten vier Produkte entstehen dabei wieder analog Gleichung (44) dadurch, daß sich Ethylen-d₄ an 61 addiert. Statt des Ethen-einschiebungsproduktes 114-d₄ (angezeigt durch die Silylverbindung 99-d₄) wird dabei in diesem Ansatz hauptsächlich der entsprechende Kohlenwasserstoff 98-d₄ gefunden, weil 114-d₄ innerhalb der 15 Tage durch deuterophile THF-Spaltung oder Metallierung abreagiert. Auch hier zeigt sich am Verhältnis des verzweigten Butylbenzols 98-d₄ zum unverzweigten 69-d₄ (20:1), daß Ethyleneinlagerungen in Benzyllithiumverbindungen stark begünstigt sind. Die beiden Silylderivate 100 und 101-d₄ des deuterierten 2-Phenylbutans (98-d₄) zeigen, daß auch 98-d₄ erneut metalliert wurde.

Die restlichen drei Verbindungen (109, 110 und 111) machen den größeren Anteil (insgesamt 17,1 %) der Folgeprodukte von 61 aus und lassen sich auf nukleophile THF-Spaltung zurückführen (Gleichung 45).



Die bei der Silylierung gebildete Siloxanverbindung 110 wird bei der Aufarbeitung mit Wasser größtenteils zum Alkohol 109 hydrolysiert. 111 ist schließlich ein Silylderivat von 109, das durch

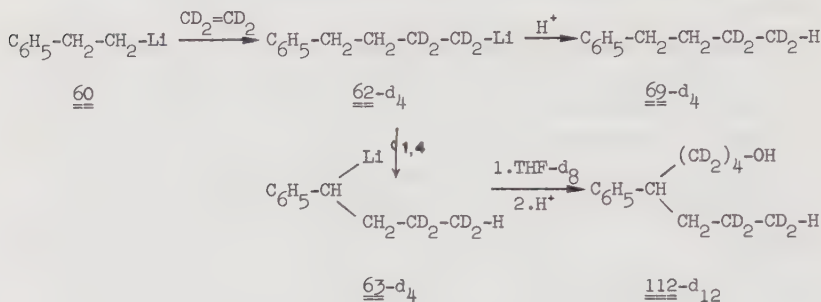
Metallierung des nukleophilen THF-Spaltungsprodukt entsteht. Die Stellung der Silylgruppe kann dabei nicht eindeutig definiert werden.

Diese relativ langsame nukleophile Spaltung von THF durch Benzyl-lithiumverbindungen (Gleichung 45) kommt hier im Gegensatz zum 1. Ansatz vor allem deswegen so stark zum Zuge, weil die übrigen Lösungsmittelreaktionen infolge der Deuterierung des THF verzögert sind. Daneben ist natürlich die THF-Konzentration durch die Verwendung von reinem THF-d₈ als Lösungsmittel sehr viel höher.

Schon im Kapitel 6.1.1.1 wird ja erwähnt, daß auf Grund des kinetischen Isotopeneffektes alle Reaktionen, bei denen eine C-H-Bindung gespalten wird, bei einer C-D-Bindung viel langsamer ablaufen. Das trifft für die protophile THF-Spaltung unter Ethylenbildung zu. Als Folge davon ist aber die Konzentration an Ethylen-d₄ so gering, daß dessen Einlagerung viel langsamer abläuft.

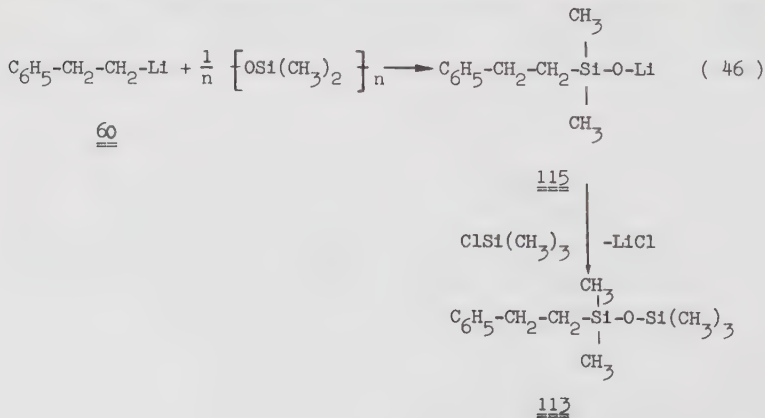
Die im Schema 3 (Kapitel 4) gezeigte Reaktionsfolge, in der durch Ethyleneinlagerung zum großen Teil 4-Phenylbutyllithium (62) entsteht, das vor erneuter Ethyleneinlagerung 1,4-Protonenverschiebung eingeht, spielt in diesem Ansatz kaum eine Rolle. Das liegt wiederum an der geringen Konzentration von Ethylen-d₄. In diesem Ansatz entstanden nur etwa 1 % des vierfach deuterierten 4-Phenylbutyllithiums (62-d₄). In Schema 6 ist die Entstehung der Folgeprodukte dieser Verbindung aufgezeigt.

Schema 6: Folgeprodukte von 60 nach Einlagerung von Ethylen-d₄



Während etwa zwei Drittel von 62-d₄ durch Protolyse zum Butylbenzol 69-d₄ abreagiert, geht das restliche Drittel offenbar eine 1,4-Protonenverschiebung zur Benzyl lithiumverbindung 63-d₄ ein, die anschließend THF-d₈ einlagert.

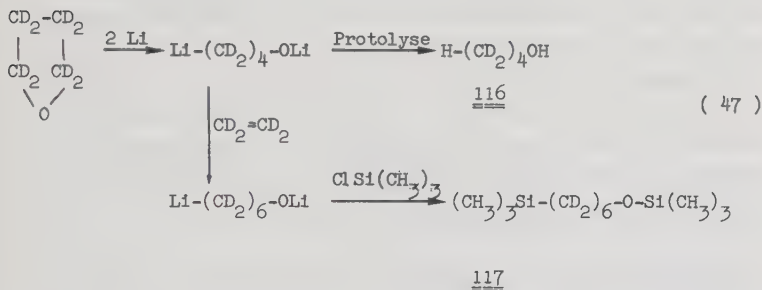
In beiden Ansätzen sind außerdem geringe Mengen einer Verbindung enthalten, die an Hand der Massenspektren und analoger Verbindungen als 1-(2-Phenylethyl)-1,1,3,3,3-pentamethyl-disiloxan (113) identifiziert werden kann. Sie entsteht dadurch, daß die Ausgangsverbindung 60 mit Schliffett reagiert und sich anschließend bei der Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan umsetzt (Gleichung 46).



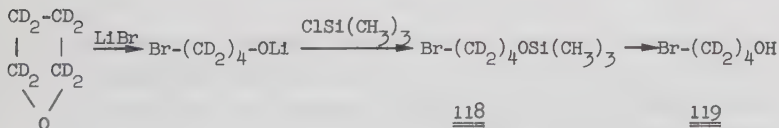
Von entsprechenden Silanolen aus Reaktionen von Lithiumorganylen mit Schliffett berichtet auch R. Stumpe in seiner Dissertation ¹⁰⁶⁾.

Nicht mit in den Tabellen enthalten sind Folgeprodukte von THF-d₈, die auch in anderen THF-haltigen Ansätzen auftreten, dort jedoch nicht mehr erwähnt werden.

Einmal wird THF-d₈ offenbar in sehr geringem Maße von metallischem Lithium gespalten. Die Produkte 116 und 117 lassen sich mit dieser Etherspaltung nach Gleichung (47) deuten.



Außerdem treten die Produkte 118 und 119 auf, die für eine Spaltung von THF-d₈ durch das bei der Herstellung der Ausgangsverbindung gebildete LiBr nach Gleichung (48) sprechen.



Eine analoge Spaltung von THF durch MgBr_2 ist in der Literatur beschrieben ¹⁰⁷⁾.

6.1.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ein wichtiges Ergebnis der Ansätze mit 2-Pheylethyllithium (60) ist die Aussage, daß bei rein intermolekularer Metallierung von Alkylbenzolen (außer von Toluol) der Anteil der Kernmetallierung auf jeden Fall über 30 % liegen muß. Vergleicht man das Verhältnis der Metallierungsprodukte in den beiden Ansätzen mit dem in der Literatur ⁸⁵⁾, dann fällt auf, daß sich vor allem für die Metallierung in Benzylstellung stark unterschiedliche Werte ergeben. In Tabelle 8 sind diese Verhältnisse einander gegenüber gestellt. Als Bezugswert dient hier jeweils die garantiert intermolekulare Metallierung in para-Stellung, die gleich 1,0 gesetzt wird (vgl. Tabelle 2).

Stellung der Metallierung	para	meta	ortho	benzyl
Literaturansatz ⁸⁵⁾ mit BuLi/TMEDA	1,0	2,1	0,5	2,2
1.Ansatz; <u>60</u> in Et ₂ O/THF (n.20 Std)	1,0	2,2	0,3	3,8
2.Ansatz; <u>60</u> in THF-d ₈ (n.15 Tagen)	1,0	2,1	0,4	8,3

Tabelle 8: Vergleich der Metallierungsverhältnisse von Ethylbenzol (78)

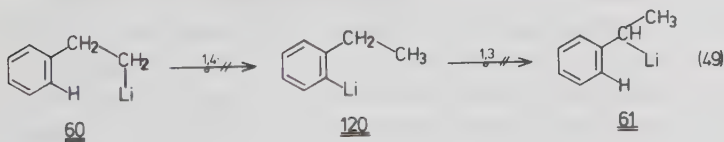
Während sich die Verhältnisse der Kernmetallierungen untereinander nicht auffällig unterscheiden, ist die Konzentration des Metallierungsproduktes in Benzylstellung 61 zusammen mit dessen Folgeprodukten vergleichsweise hoch.

Nachdem eine intramolekulare 1,2-Protonenverschiebung schon aus theoretischen Überlegungen unwahrscheinlich ist, muß man die

Erklärung für den höheren Anteil an Metallierung in Benzylstellung bei den eigenen Ansätzen wohl in den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen suchen.

Schon Soretta⁸⁷⁾ (siehe Kapitel 3.4) weist darauf hin, daß bei Metallierung in THF die Benzylstellung gegenüber der Metallierung in Gegenwart von TMEDA bevorzugt ist. Außerdem besteht durchaus die Möglichkeit, daß das 2-Phenylethyllithium (60) wegen der Möglichkeit zur Homokonjugation bei der Metallierung etwas andere Eigenschaften als Butyllithium zeigt und deswegen zum Carbanionen-Mechanismus (Kapitel 3.4) und damit zur Metallierung in Benzylstellung neigt. Die Tatsache, daß der erkennbare Anteil an Metallierung in Benzylstellung im 2. Ansatz jedoch wiederum doppelt so hoch ist wie im Kurzzeitansatz, erklärt sich dagegen wahrscheinlich aus der langen Reaktionszeit. Während nämlich die Benzyllithiumverbindung 61 Folgereaktionen eingeht und als solche erkennbar bleibt, werden die Kernmetallierungsprodukte im Laufe der Zeit langsam zu Ethylbenzol (78) zersetzt. Dadurch wird der Anteil an Kernmetallierung scheinbar reduziert.

Eine mögliche Reaktionsfolge, die zusätzliches 1-Phenylethyllithium (61) durch zweimalige intramolekulare Protonenverschiebung über die ortho-Lithioverbindung 120 liefern würde (Gleichung 49), kann jedoch ausgeschlossen werden.



Da das Verhältnis von ortho-Metallierung zu para-Metallierung in beiden Ansätzen mit stark unterschiedlichen Reaktionszeiten fast identisch ist, kann keiner der beiden Schritte von Gleichung (49) eine Rolle spielen. Die Beobachtung von Smith⁸⁸⁾ (Kapitel 3.1),

daß ortho-Lithioverbindungen in Anwesenheit von TMEDA langsam in die entsprechende Benzylolithiumverbindungen umlagern, läßt sich also bei THF als Lösungsmittel nicht bestätigen.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis aus den Ansätzen mit 2-Phenyl-ethylolithium (60) ist schließlich die Erkenntnis, daß in Benzylstellung metallierte Verbindungen-trotz höherer thermodynamischer Stabilität - bestimmte Folgereaktionen sehr viel schneller eingehen als Alkyl- oder Aryllithiumverbindungen.

So gilt für die Einlagerung von Ethylen in die C-Li-Bindung, daß Benzylolithiumverbindungen stark bevorzugt werden, wobei Aryllithiumverbindungen wiederum sehr viel langsamer mit Ethylen reagieren als Alkylolithiumverbindungen. Das steht in Einklang mit der Säure-Basen-Theorie von Pearson (Kapitel 3.1), da Ethylen als weiche Säure bevorzugt mit dem weichsten Lithiumorganyl reagiert. Die nukleophile THF-Spaltung erfolgt dagegen ausschließlich durch Benzylolithiumverbindungen. Da sie jedoch eine relativ langsame Reaktion ist, spielt sie nur bei längerer Reaktionszeit eine wesentliche Rolle.

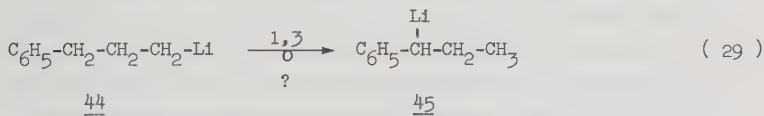
Die protophile Spaltung des Lösungsmittels oder die intermolekulare Metallierung unter Bildung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs erfolgt dagegen vor allem durch Alkylolithiumverbindungen. Da die Aryllithiumverbindungen weder sonstige Folgereaktionen eingehen, noch zu Metallierungen oder Lösungsmittelzersetzung neigen, reichern sie sich im Laufe der Zeit als die in etherischen Solventien kinetisch stabilsten lithiumorganischen Verbindungen an. Erst bei sehr langen Reaktionszeiten werden auch die Aryllithiumverbindungen zersetzt.

Wenn man ähnliche Reaktionsbedingungen bei den nachfolgenden Ansätzen anwendet, so müßte ein Vergleich der Ergebnisse zu eindeutigen Aussagen über die 1, ω -Protonenverschiebung führen.

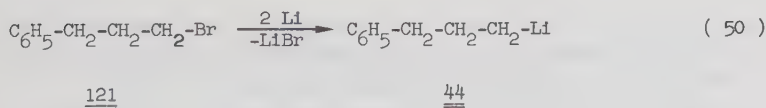
6.1.2 3-Phenylpropyllithium (44)

6.1.2.1 Variation von Lösungsmitteln und Reaktionsbedingungen bei der Herstellung

Im Kapitel 4 ist ausführlich dargestellt, daß bei der Reaktion von Benzylolithium (43) mit Ethylen in THF große Mengen an Ethylen-einlagerungsprodukten des 1-Phenylpropyllithiums (45) gefunden werden ⁵⁷⁾. Die Vermutung lag nahe, daß das durch Ethylenaddition entstandene 3-Phenylpropyllithium (44) hier eine sehr schnelle 1,3-Protonenverschiebung zu 45 eingeht (Gleichung 29), das dann weiter Ethylen einlagert.



Um diese Vermutung zu sichern und damit die Umlagerung zu beweisen, sollte das 3-Phenylpropyllithium (44) nach dem Ziegler-Verfahren aus dem Bromid 121 in hohen Ausbeuten hergestellt (Gleichung 50) und dann zur Umlagerung gebracht werden.



Bei der Herstellung werden Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen variiert, um die Ausbeuten zu optimieren. Es ist bekannt ¹⁰⁸⁾, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung des Bromides mit Lithium zwar mit der Polarität des Lösungsmittels zunimmt, jedoch ist dann eine tiefere Reaktionstemperatur erforderlich, um

Kopplungs- und andere Nebenreaktionen (Kapitel 3.3) zurückzudrängen. Es zeigte sich, daß die Reaktion in Cyclohexan, das wegen seiner Signalarmut im NMR-Spektrum ausgewählt wurde, selbst bei dessen Siedetemperatur nur äußerst langsam abläuft. Es lagen noch eine Stunde nach Zugabe größere Mengen des Bromides 121 unverändert vor.

Auch in Benzol verlief die Reaktion noch recht träge; man erreichte jedoch Ausbeuten bis zu 85 % bei langsamem Zutropfen des Bromides 121 zum Lithium bei der Siedetemperatur des Benzols. Die besten Ausbeuten und die kürzesten Reaktionszeiten erhielt man in Diethylether als Lösungsmittel. Hier wurden Ausbeuten zwischen 90 % und 98 % erzielt, wenn man bei einer Reaktionstemperatur zwischen -25°C und -30°C das Bromid 121 langsam zutropfte.

Bei der Herstellung in THF entstand dagegen bei Temperaturen um -40°C trotz äußerst langsamer Zugabe von Bromid ein hoher Anteil an Radikalnebenprodukten von ca. 40 %.

6.1.2.2

Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse

Es wurden vier Ansätze kernresonanzspektroskopisch über einen längeren Zeitraum verfolgt, um eine mögliche 1,3-Protonenverschiebung zu studieren (Gleichung 29). Die Proben 1,2 und 4 wurden unter Verwendung der Mikroapparatur nach A. Maercker und K. Weber^{101,102)} direkt im Kernresonanzröhrchen hergestellt. Dazu wurde das Lithiumpulver mit etwas Lösungsmittel vorgelegt und dann jeweils bei -25°C unter Rühren etwa 1,2mmol des gelösten Bromides 121 langsam zugegeben.

Bei den ersten Ansätzen ist argongesättigter Diethylether das Lösungsmittel. Während das NMR-Röhrchen mit der ersten Probe sofort nach der Herstellung abgeschmolzen wurde, gab man zur zweiten Probe vorher 2,5 mmol trockenes, argongesättigtes THF. Die dritte Probe wurde bei -40°C in reinem THF angesetzt und beim vierten Ansatz verwendete man deuterierten Diethylether, wobei die lithiumorganische Verbindung 44 anschließend mit 2,5 mmol TMEDA komplexiert wurde. So wird vom ersten zum vierten Ansatz die Aktivierung von 44 durch das Lösungsmittel gesteigert (Kapitel 2.2). Sofort nach der Herstellung sind im NMR-Spektrum jeweils die Signale des 3-Phenylpropyllithiums (44) zu erkennen. Als Eichsignale wurden das Ethertriplett bei 1,15 ppm, das Ethylen-signal bei 5,34 ppm oder das Restsignal der deuterierten Methylen-gruppe von $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ bei 3,46 ppm verwendet. In Abbildung 6 ist das NMR-Spektrum des vierten Ansatzes von 44 in deuteriertem Diethylether vor der Zugabe von TMEDA abgebildet. Da die trübe Lösung erst nach dem Zuschmelzen des Röhrchens zentrifugiert werden konnte, ist die Auflösung hier nicht optimal. Die Zuordnung der Signale erfolgt in Tabelle 9.

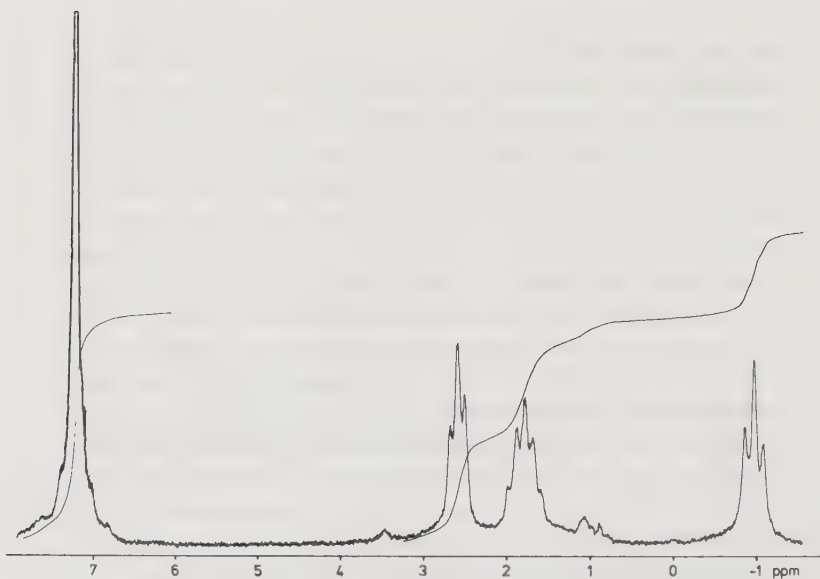


Abbildung 6: NMR-Spektrum des vierten Ansatzes von 44 in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]
C_6H_5	7,15	m	-
Ph-CH_2	2,57	t	7,5
$\text{C-CH}_2\text{-C}$	1,73	m	-
$\text{CH}_2\text{-Li}$	- 0,95	t	8,9

Tabelle 9: NMR-Signale von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Li}$ aus Abbildung 6

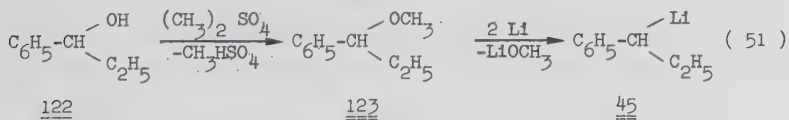
Setzt man nun jeweils die fünf aromatischen Wasserstoffatome bei 7,15 ppm (von 44) und 7,20 ppm (von den Neutralsubstanzen) gleich 100 %, dann läßt sich aus der Integration des Triplets der carbanionischen Methylenwasserstoffatome bei - 0,95 ppm die Ausbeute an 44 berechnen.

1. Ansatz (Diethylether)	:	96 %
2. Ansatz (Diethylether /THF)	:	94 %
3. Ansatz (THF)	:	58 %
4. Ansatz (Diethylether-d ₁₀ /TMEDA)	:	91 %

Da die ersten drei Ansätze undeuterierte Lösungsmittel enthalten, ist hier ein Teil des Spektrums durch Lösungsmittelsignale überdeckt. Trotzdem lassen sich auch hier die Signale sämtlicher Protonen von 44 erkennen.

Im dritten Ansatz (reines THF als Lösungsmittel) ist zusätzlich ein breites Signal bei 1,37 ppm zu sehen, das man den mittleren Methylenprotonen des Kopplungsproduktes 1,6-Diphenylhexan (134) zuordnen kann. Außerdem läßt sich hier der Anfangsgehalt an n-Propylbenzol (28) durch Integration des Triplets der Methylgruppe (0,91 ppm; 7,1 Hz) auf etwa 11 % festlegen.

Um die Signale des eventuellen Umlagerungsproduktes 1-Phenylpropyllithium (45) in den Ansätzen sofort zuordnen zu können, wurde 45 auf unabhängigem Wege hergestellt und kernresonanzspektroskopisch vermessen. Dazu wurde 1-Phenylpropanol (122) mit Dimethylsulfat verethert und der Ether 123 mit Lithium in Diethylether-d₁₀ gespalten (Gleichung 51).



Aus der Literatur sind bisher nur die chemischen Verschiebungen des aromatischen Teils von Benzyllithium (43)¹⁰⁵⁾ und weniger benzylischer Kaliumorganyle^{109, 110)} bekannt. Die Signale von 45 in deuteriertem Diethylether aus Abbildung 7 sind in Tabelle 10 zugeordnet. Bezogen wird hier auf die Signale von Propylbenzol (28), das zu etwa 28 % bei der Synthese von 45 entstanden ist, und das in einer unabhängigen Messung in Diethylether mit TMS korreliert wurde.

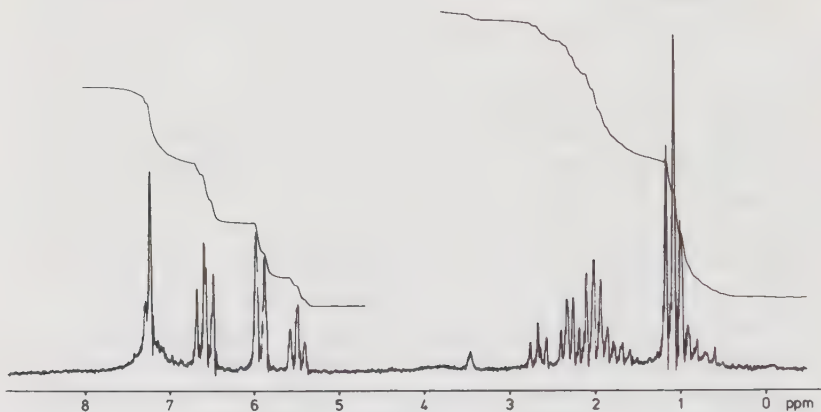


Abbildung 7: NMR-Spektrum von 1-Phenylpropyllithium (45) in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$

Protonen von	Chem.Verschiebung	Multiplizität	Kopplungskonstante
<u>45</u>	[ppm]		[Hz]
m - Ph	6,53	Doppeldublett (dd)	8,3/7,0
o - Ph	5,85	d	8,3
p - Ph	5,40	t	7,0
Ph-CH-Li	2,17	t	5,7
Ph-C-CH ₂	1,87	m	5,7/7,1
CH ₃	0,92	t	7,1
C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	[ppm]		[Hz]
C ₆ H ₅	7,20	m	-
Ph-CH ₂	2,58	t	7,1
C-CH ₂ -C	1,59	Sextett	7,1
CH ₃	0,91	t	7,1

Schwache Kopplungen und Abweichungen von der ersten Ordnung werden nicht berücksichtigt.

Tabelle 10: Zuordnung der NMR-Signale aus dem Ansatz von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\text{Li}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ in Diethylether-d₁₀ (Abbildung 7)

45

Die Signale der aromatischen Protonen von 1-Phenylpropyllithium (45) sind durch die negative Ladung nach höherem Feld verschoben und kommen im Bereich zwischen 5,0 und 6,6 ppm. Dabei sind die Signale für die ortho-, meta- und para-Protonen deutlich aufgetrennt.

In den ersten drei Ansätzen von 3-Phenylpropyllithium (44) sind diese Signale des Umlagerungsproduktes 45 leider zu keinem Zeitpunkt zu erkennen. Stattdessen ergeben sich folgende zeitlichen Veränderungen bei den ersten 3 Proben.

Das Triplet der Ausgangsverbindung 44 bei - 0,95 ppm nimmt - abhängig vom Lösungsmittel - mit unterschiedlichen Halbwertszeiten ab (vergleiche Tabelle 11).

Ansatz	1	2	3	4
Lösungsmittel	Ether	Ether/THF	THF	Et ₂ O-d ₁₀ /TMEDA
Halbwertszeit bei 22 °C	5 Tage	40 Std.	50 Min.	18 Std.

Tabelle 11: Abhängigkeit der Halbwertszeit von 44 von der Wahl des Lösungsmittels

Gleichzeitig wächst das neue Aromaten-Signal vom Propylbenzol (28) bei 7,20 ppm und ersetzt langsam das ursprüngliche Signal bei 7,15 ppm. Die Zunahme des Methyltripletts von 28 bei 0,91 ppm (7,1 Hz) ist dagegen wegen der Lösungsmittelsignale nur im 3. Ansatz zu erkennen.

In allen drei Ansätzen mit undeutertem Lösungsmittel tritt das Ethylensignal bei 5,34 ppm auf, das die Zersetzung der Lösungsmittel anzeigt. Die THF-haltigen Ansätze lassen als weiteres Zersetzungsprodukt das Lithiumenolat des Acetaldehyds erkennen, das nach Gleichung (9) in Kapitel 3.1 aus THF entsteht. Während die Signale der β - Vinylprotonen unter den Lösungsmittelsignalen verdeckt sind, erkennt man das α -Proton dieses Vinylalkoholats am Doppeldublett ^{47, 103} bei 6,85 ppm ($J_{cis} = 6$ Hz; $J_{trans} = 14$ Hz).

Sämtliche Veränderungen bei den Spektren der ersten drei Ansätze lassen sich also mit Lösungsmittelreaktionen nach den Gleichungen (8) und (9) erklären. Wegen der fehlenden charakteristischen Signale lassen sich dagegen über die Ethyleneinlagerungen nach Gleichung (13) keine Aussagen machen.

Eine langsame 1,3-Protonenverschiebung ist deswegen nicht völlig ausgeschlossen, wenn man annimmt, daß die Konzentration von 45 infolge einer schnellen Ethyleneinlagerung immer nur sehr gering bleibt. Eine Klärung wird hier durch die gaschromatographische Untersuchung dieser Ansätze erwartet.

Völlig andere zeitliche Veränderungen ergeben sich aus der kernresonanzspektroskopischen Beobachtung von 3-Phenylpropyllithium (44) in deuteriertem Diethylether mit einem zweimolaren Zusatz von TMEDA (vierter Ansatz). Gleich nach der TMEDA-Zugabe fiel im NMR-Röhrchen ein voluminöser Schleim aus, der in die Spitze des abgeschmolzenen Röhrchens zentrifugiert wurde. Die anfänglich farblose Lösung nahm mit der Zeit die tiefrote Farbe der Benzyllithiumverbindungen an.

Auch hier verschwand das Triplett der Ausgangsverbindung 44 bei - 1,10 ppm (durch Komplexierung mit TMEDA nach hohem Feld verschoben) zugunsten der Signale von n-Propylbenzol (28) bei 0,91 ppm und 7,20 ppm. Schon nach einem Tag waren jedoch zusätzliche Signale aromatischer Protonen sichtbar, die bei 6,85 ppm und 7,87 ppm zentriert sind und wahrscheinlich durch Kernmetallierungsprodukte verursacht werden. Aus der Literatur ^{111, 112)} ist bekannt, daß Aryllithiumverbindungen entsprechende chemische Verschiebungen im Kernresonanzspektrum zeigen, wobei die zum Lithium orthoständigen Protonen bei tiefem Feld, die übrigen bei höherem Feld als Benzol absorbieren.

Abbildung 8 zeigt den entscheidenden Ausschnitt des Kernresonanzspektrums kurz vor der Aufarbeitung des Ansatzes.

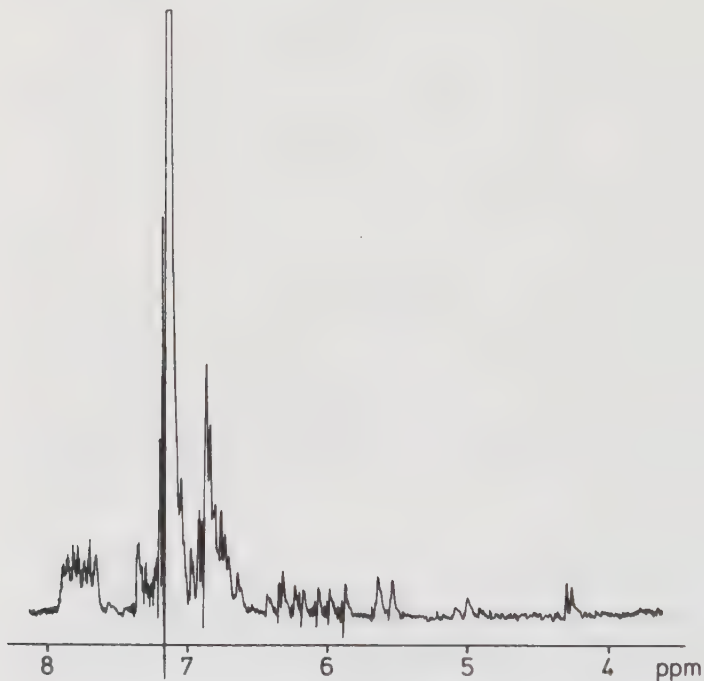


Abbildung 8: NMR-Spektrum des 4. Ansatzes von 3-Phenylpropyl-
lithium (44) in $\text{Et}_2\text{O}-d_{10}$ /TMEDA nach 5 Tagen (4,5-8ppm)

Eine Analyse der Signale von den Kernmetallierungsprodukten im Ansatz ist nicht möglich, da hier vermutlich ein Gemisch aus ortho-, meta- und parametalliertem Propylbenzol vorlag.

Auch die Signale einer Benzylolithiumverbindung sind in Abbildung 8 zu erkennen. Beim Vergleich mit dem NMR-Spektrum von 1-Phenylpropyllithium (45) in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ aus Abbildung 7 (Chemische Verschiebungen in Tabelle 10) zeigt sich, daß der TMEDA-Zusatz eine Verschiebung der aromatischen Protonen von 45 nach hohem Feld mit sich bringt (m-Ph: 6,33 ppm; o-Ph: 5,59 ppm; p-Ph: 5,00 ppm). Die Kopplungskonstanten entsprechen denen in Tabelle 10.

Offenbar bewirkt die Komplexierung des Lithiums in 45 durch TMEDA eine stärkere Übernahme der negativen Ladung in den aromatischen Ring, so daß die aromatischen Protonen stärker abgeschirmt werden.

Zusätzlich ist in Abbildung 8 noch das Doppeldublett eines olefinischen ABC-Systems zwischen 5,8 und 6,2 ppm zu erkennen, dessen restliche Signale bei höherem Feld liegen. Diese Signale gehören zum Dimethylvinylamin (24, Kapitel 3.1, Gleichung 12), das bei der Spaltung von TMEDA entsteht. Die Signale stimmen mit den Angaben aus der Literatur ^{113,114} überein.

Setzt man voraus, daß die bisher gemachten Zuordnungen korrekt sind, so ergibt sich aus der Integration des Kernresonanzspektrums in Abbildung 8 die in Tabelle 12 zusammengefaßte grobe Produktverteilung.

Verbindungen	Konzentration [%]	Chemische Verschiebung der für die Integration verwen- deten Signale [ppm]
Ausgangsverbindung <u>44</u>	ca. 1	- 1,11
Benzyllithiumverb. <u>45</u>	ca. 8	5,00 / 5,59
Kernmetallierungsprodukte	ca.29	6,85 / 7,87
nicht metallierte Aromaten	ca.62	7,13

Tabelle 12: Abschätzung der Produktverteilung im Ansatz von 44 in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ /TMEDA aus dem NMR-Spektrum in Abbildung 8

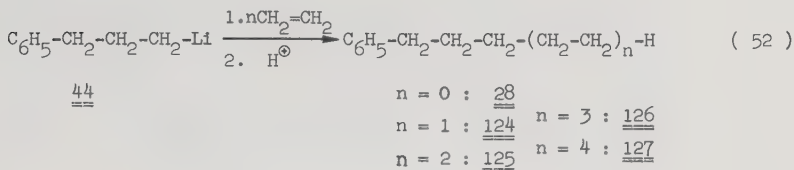
Erst die Auswertung des Gaschromatogramms kann diese Zuordnung endgültig bestätigen und eventuelle Sekundärprodukte von 45 aufzeigen. Nach den obigen Ergebnissen scheint jedoch eine rein intermolekulare Metallierung stattgefunden zu haben, wie sie aus der Literatur ⁸⁵⁾ unter diesen Bedingungen bekannt ist. Falls sich die Werte aus Tabelle 12 bestätigen, ist eine Beteiligung einer intramolekularen 1,3-Protonenverschiebung an der Entstehung der Benzyllithiumverbindung 45 ausgeschlossen, denn das Verhältnis Benzyl-/Kern-Metallierung liegt noch deutlich unter dem vergleichbaren Verhältnis bei der Metallierung von Ethylbenzol ⁸⁵⁾ (vergleiche Tabelle 2).

6.1.2.3 Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse

6.1.2.3.1 Hydrolyse der Ansätze von 3-Phenylpropyllithium (44) in Diethylether (1. und 2. Ansatz)

Der 1. Ansatz in Diethylether wurde nach einer Woche hydrolysiert, als nach Integration des NMR-Spektrums noch 45 % primäre lithiumorganische Verbindung vorlag. Das Gaschromatogramm zeigt eine homologe

Reihe von n-Alkylbenzolen, deren erstes Glied Propylbenzol (28) ist. Die weiteren Glieder der Reihe wie Pentylbenzol (124) Heptylbenzol (125), Nonylbenzol (126) etc. lassen sich durch Ethyleneinlagerung nach Gleichung (52) erklären.



Da diese Langzeitreaktionen unter Lösungsmittelzersetzung aber schon eingehend untersucht worden sind^{41,47)} und im Rahmen dieser Arbeit nicht interessieren, wird auf Konzentrationen nicht näher eingegangen.

Auch die gaschromatographische Analyse des zweiten Ansatzes (Diethylether/THF) ergibt keine neuen Erkenntnisse, sondern bestätigt die Ergebnisse aus der Diplomarbeit¹⁰⁰⁾. Dort hatte sich nämlich schon gezeigt, daß die Zugabe der zweimolaren Menge an THF nicht ausreicht, um die 1,3-Protonenverschiebung bei 3-Phenylpropyllithium (44) zu katalysieren.

6.1.2.3.2 Ansatz in reinem THF (3. Ansatz)

6.1.2.3.2.1 Allgemeines

Die vermutete 1,3-Wasserstoffverschiebung nach einmaliger Ethyleneinlagerung in Benzylolithium (vergleiche Kapitel 4.) zum mesomeriestabilisierten 1-Phenylpropyllithium (45) hatte ja in THF in beachtlichem Ausmaß stattgefunden (Gleichung 29). Deswegen wurde

der Ansatz in reinem THF besonders gründlich ausgewertet. Nachdem bei der direkten Synthese von 44 in Ether durch Zugabe von THF die Umlagerung nicht erreicht werden kann, liegt die Vermutung nahe, daß nach Assoziation der lithiumorganischen Verbindung 44 (vergleiche Kapitel 2.1) die 1,3-Wasserstoffverschiebung nicht mehr möglich ist. Reines THF als Lösungsmittel beeinflußt das Gleichgewicht der Assoziation, denn Holm ³¹⁾ (Kapitel 2.2) hatte ja festgestellt, daß in THF die Konzentration an Monomeren schon meßbar ist.

Es wurden 0,1 Mol 3-Phenylpropylbromid (121) mit 0,2 Mol Lithium bei -40°C in 200 ml THF umgesetzt. Anschließend wurde der Ansatz bei Raumtemperatur stehen gelassen und zu verschiedenen Zeiten jeweils eine Probe entnommen. Dadurch lassen sich die bei der Herstellung auf radikalischem Wege entstehenden Produkte von den später entstehenden Folgeprodukten der lithiumorganischen Verbindung 44 unterscheiden und der Verlauf der Reaktion verfolgen.

Die erste Probe wurde 10 Minuten nach ihrer Herstellung hydrolysiert, die zweite nach zwei Tagen. Das entsprechende Gaschromatogramm der nach zwei Tagen hydrolysierten Probe ist in Abbildung 9 dargestellt. (Auswertung in den Tabellen 13 und 14).

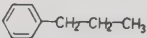
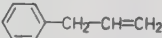
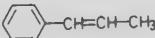
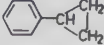


Abbildung 9: Gaschromatogramm der nach zwei Tagen hydrolysierten Probe von 44 in THF (Kapillarsäule OV17)

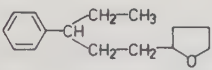
Schon das Kernresonanzspektrum hat gezeigt, daß die Ausbeute an 44 in THF unter 60 % lag. Über 40 % des 3-Phenylpropylbromids (121) reagierte bei der Synthese zum Kopplungsprodukt und anderen Produkten aus radikalischen Zwischenstufen ab. Deswegen werden im Folgenden diese Substanzen (Tabelle 13) völlig von den Produkten aus 3-Phenylpropyllithium (44) getrennt (Tabelle 14).

6.1.2.3.2.2 Produkte aus Radikalnebenreaktionen und deren Folgeprodukte (3. Ansatz)

Tabelle 13: Gaschromatographische Analyse der Produkte aus Radikalnebenreaktionen und deren Folgeprodukte bei den hydrolysierten Proben von 3-Phenylpropyllithium (44) in THF (Abbildung 9)

Subst. Nr.	Strukturformel	Gesamtkonzentration		Konzentration bei 100 % Radikalreaktion		Charakterisierung
		a	b	a	b	
		Mol % n. 10 Min.	Mol % n. 2 Tagen	Mol % n. 10 Min.	Mol % n. 2 Tagen	
<u>28</u>		+	ca. 11,0	ca. 11,0	ca. 24,9	a
<u>29</u>		+	0,94	0,13	2,13	b
<u>128</u>		-	0,05	-	0,11	
<u>129</u>		+	0,25	0,26	0,57	
<u>130</u>		+	0,07	0,07	0,16	

Subst. Nr.	Strukturformel	Gesamtkonzentration		Konzentration bei 100 % Radikalreaktion		Charakterisierung
		a	b	a	b	
		Mol % 10 Min	Mol % 2 Tagen	Mol % 10 Min	Mol % 2 Tagen	
<u>131</u>		-	0,08	-	0,17	c
<u>132</u>		(+) 0,96	0,06	2,17	0,14	
<u>133</u>		-	0,51	-	1,15	
	polymerisierte Olefine	-	1,07	-	2,43	
<u>134</u>		22,22	21,46	50,23	48,54	d
<u>135</u>		-	0,60	-	1,35	
<u>136</u>		(+) -	0,14	-	0,31	
<u>82</u>		(+) 0,02	0,02	0,04	0,04	
<u>79</u>		(+) 0,02	0,02	0,04	0,04	
<u>137</u>		ca. 8,15	ca. 8,15	ca.18,4	ca.18,4	
<u>138</u>		+ 0,57	0,57	1,29	1,29	

Subst. Nr.	Strukturformel	Gesamtkonzentration		Konzentration bei 100 % Radikalreaktion		Charakterisierung
		a	b	a	b	
		Mol % n. 10 Min.	Mol % n. 2 Tagen	Mol % n. 10 Min.	Mol % n. 2 Tagen	
<u>139</u>		-	0,02	-	0,04	d
<u>140</u>		0,04	0,04	0,09	0,09	
Summe		44,24	44,25	100,02	100,03	

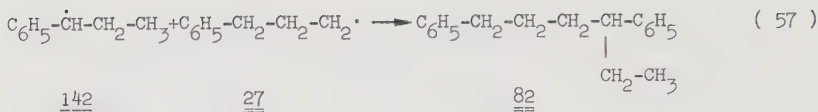
a = durch Radikalreaktion entstandenes Propylbenzol

b = radikalisch entstandene Disproportionierungsprodukte

c = Folgeprodukte von b

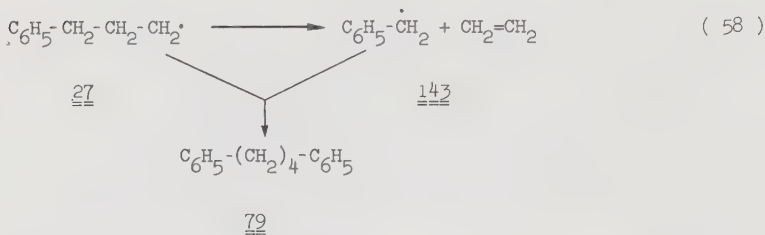
d = sonstige Kopplungsprodukte

Ein + in Klammern bedeutet, daß keine Vergleichssubstanz in reiner Form vorliegt, sondern daß sie zu einem gewissen Prozentsatz in einem Reaktionsgemisch vorkommt.

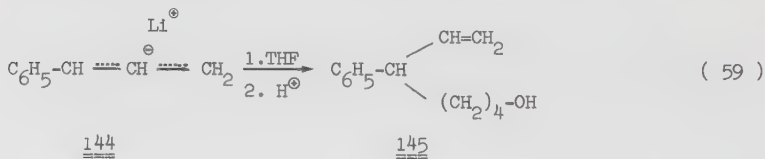


Dieses koppelt nun mit einem weiteren Radikal 27 unter Bildung des verzweigten Kopplungsproduktes 82 (Gleichung 57).

Für die Spuren von 1,4-Diphenylbutan (79) wäre folgender Reaktionsweg denkbar (Gleichung 58):



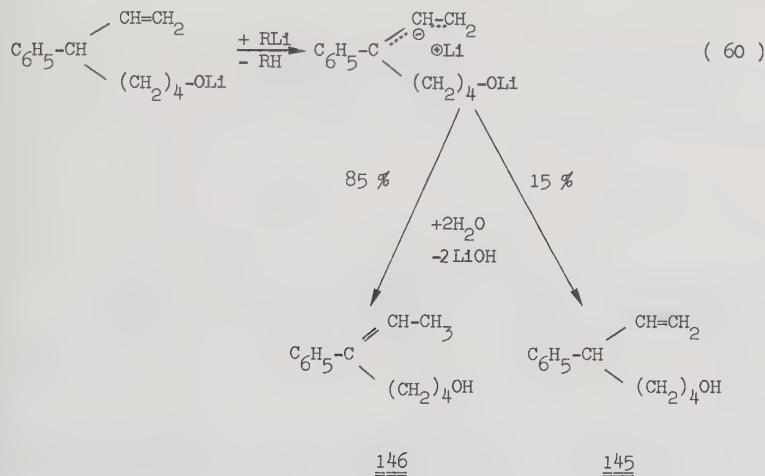
Die Verbindung 138, die 1,3 Prozent der radikalischen Produkte ausmacht, warf besondere Probleme bei der Identifizierung auf. Auf Grund des Massenspektrums wurde sie zuerst für ein Folgeprodukt des Allylbenzols 29 gehalten. Schon A. Maerker ¹¹⁵⁾ hatte festgestellt, daß metalliertes Allylbenzol (144 Cinnamyllithium) THF nukleophil spaltet und in α -Stellung einlagert (Gleichung 59).



Außerdem ist bekannt ⁴¹⁾, daß Allylbenzol in THF von primären lithiumorganischen Verbindungen (z.B. 3-Phenylpropyllithium 44) sehr schnell metalliert wird. Eine authentische Probe des

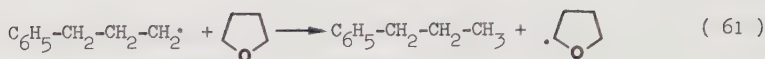
5-Phenyl-6-heptenols (145) zeigt aber ein völlig anderes Massenspektrum und ergibt beim Zuspitzen im Gaschromatogramm einen zusätzlichen Peak.

Auch das Vorliegen des isomeren 5-Phenyl-5-heptenols 146, das durch Basenkatalyse nach Gleichung (60) aus 144 entsteht ⁴¹⁾, konnte auf die gleiche Art ausgeschlossen werden.



Gegen einen Alkohol sprechen aber auch folgende Fakten.

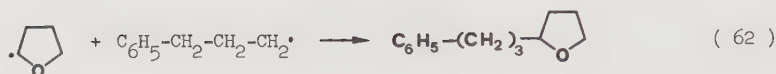
So ist die Retentionszeit von 138 geringer als die der Alkohole 145 und 146. Außerdem zeigt der Peak nicht das Tailing eines Alkohols auf einer unpolaren Säule. Und schließlich deutet die Tatsache, daß die Substanz schon direkt nach der Herstellung von 44 in der vollen Konzentration vorliegt und nicht weiter zunimmt, darauf hin, daß es sich um das Primärprodukt einer Radikalreaktion handelt.



27

28

147



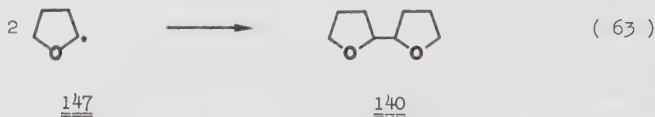
147

27

138

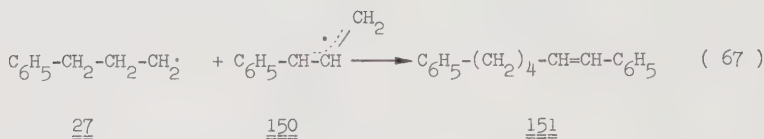
Eine radikalische THF-Addition nach den Gleichungen (61) und (62), die ebenfalls zu einem Produkt mit der Masse 190 führt, liegt somit auf der Hand.

Besonders der intensive Massenpeak bei $m/e = 71$ spricht für das Vorliegen eines substituierten Tetrahydrofurans, wie die Massenspektren ähnlicher Verbindungen aus der Literatur ¹¹⁴⁾ beweisen. Auch die Spuren an 140 (Dimerisierungsprodukt von 147) in allen Proben bestätigen die radikalische Entstehung von 138 (Gleichung 63).

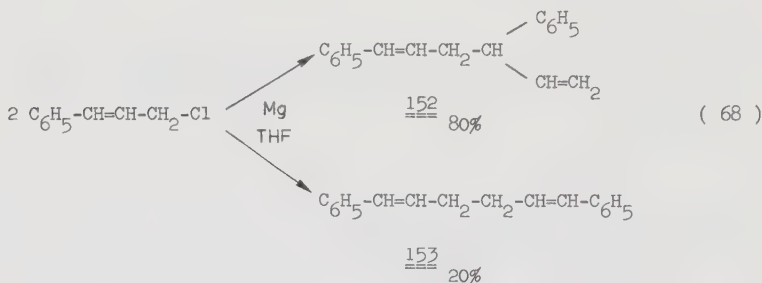


Um die letzten Zweifel auszuräumen, wurde 138 aber auch auf unabhängigem Wege synthetisiert. Dazu wurde das Kondensationsprodukt 148 von Acetophenon und Furan-2-aldehyd unter Abwandlung einer Literaturvorschrift ¹¹⁷⁾ bei 120°C mit Raney-Nickel und Wasser-

Neben einer Verbindung mit der Struktur 132 ist das Vorliegen von 1,6-Diphenyl-1-hexen (151) - gebildet nach Gleichung (67) - zunächst ebenso denkbar.

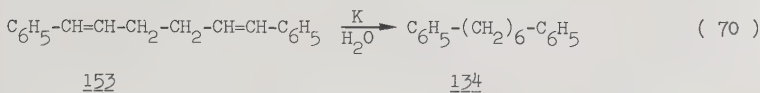
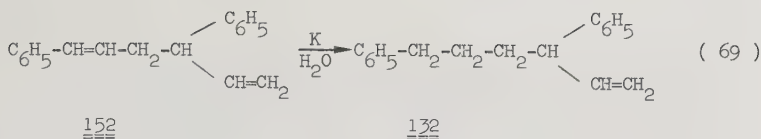


Um eine eindeutige Zuordnung treffen zu können, wurde eine Vergleichssubstanz hergestellt. Dazu verwendete man das Gemisch der Kopplungsprodukte 152 und 153, das bei der Umsetzung von Cinnamylchlorid mit Magnesium entsteht ¹¹⁵⁾ (Gleichung 68).



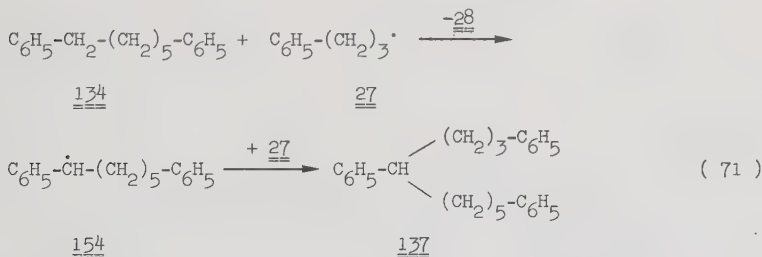
Um gezielt die mit den Aromaten konjugierte Doppelbindung von 152 zu hydrieren, wurde das Gemisch mit Kalium und Wasser umgesetzt. Diese Methode hatte bei ähnlichen Problemen schon Erfolg gehabt ⁵⁾.

Tatsächlich traten als Reduktionsprodukte ausschließlich 3,6-Diphenyl-1-hexen (132) und 1,6-Diphenylhexan (134) auf. (Gleichungen 69 und 70).



Sowohl durch Peakerrhöhung beim Zuspitzen als auch durch die Identität der Massenspektren ist das Vorliegen der Substanz 132 damit gesichert. Das nach Gleichung (67) ebenfalls zu erwartende Isomere 151 wird dagegen nicht gefunden.

Ein zusätzliches radikalisches Primärprodukt ist (in Analogie zu 88 in Tabelle 6) durch Reaktion von 27 mit dem schon entstandenen Kopplungsprodukt 134 zu erwarten (Gleichung 71).

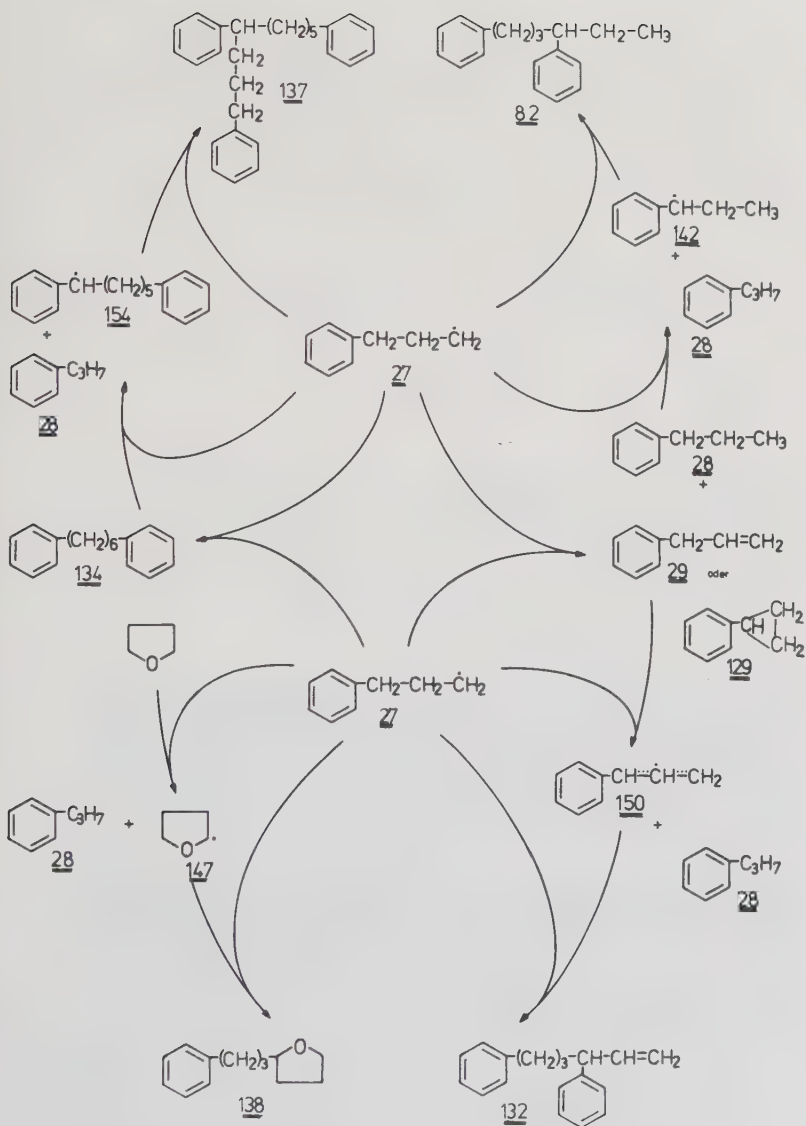


Da das Produkt 137 jedoch offenbar für die Gaschromatographie zu schwer flüchtig ist, wurde vom gesamten Gemisch ein Massenspektrum über den Direkteinlaß angefertigt. Ein intensiver Massenpeak bei $m/e = 356$ bestätigte die Anwesenheit des trimeren Produktes 137. Da sich die Konzentration von 137 mit Hilfe der Gaschromatographie nicht ermitteln läßt, bleibt hier nur eine indirekte und relativ ungenaue Methode. Die Konzentration des auf radikalischem Wege entstandenen Propylbenzols (28) kann ja mit Hilfe des Kernresonanzspektrums auf 11 % festgelegt werden. 28 entsteht entweder bei der

Disproportionierung oder aber immer dann, wenn durch Wasserstoffabstraktion ein neues Radikal gebildet wird. Man muß also alle die Produkte aufsummieren, die nach den bisherigen Gleichungen zur Bildung von Propylbenzol (28) beigetragen haben (Tabelle 13, Spalte 1a, 29, 129, 130, 132, 138 und 140).

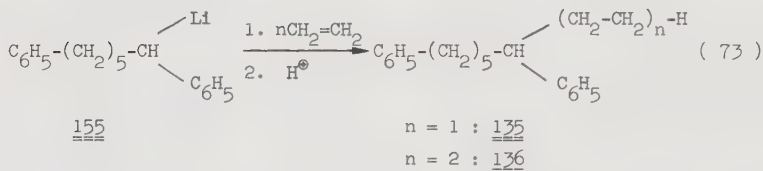
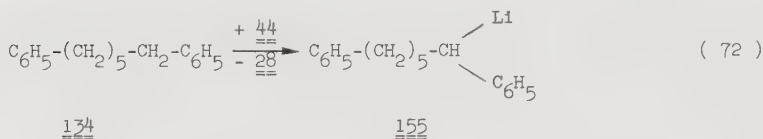
Die fehlende Menge an 28 dürfte nach Gleichung (71) entstanden sein, so daß sich damit auch die Konzentration an 137 ergibt. Nach einer Korrekturrechnung, die nötig wird, weil 137 bei der Integration des Gaschromatogramms ursprünglich nicht berücksichtigt war, ergibt sich eine Konzentration von 8,15 Prozent.

Im Schema 7 sind die Radikalreaktionen noch einmal in einer Übersicht zusammengefaßt.



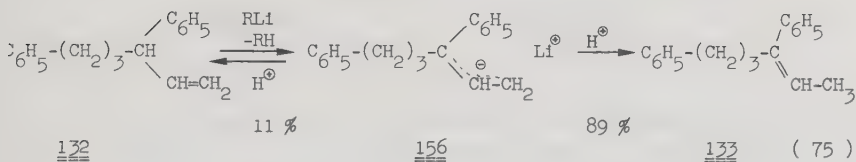
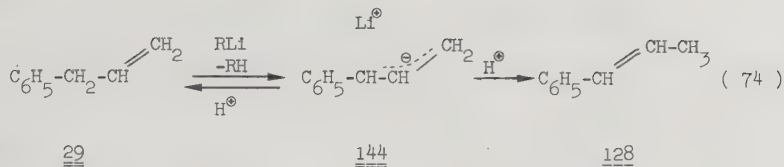
Schema 7: Übersicht über die bei der Herstellung von 44 auftretenden Radikalreaktionen

Es zeigt sich aber, daß im Laufe der Zeit - Spalte b zeigt die Verhältnisse nach 2 Tagen - diese auf radikalischem Wege entstandenen Produkte Folgereaktionen eingehen. So lagert das 1,6-Diphenylhexan (134) nach Metallierung in Benzylstellung (Gleichung 72) Ethylen ein und ergibt bei der Hydrolyse 1,6-Diphenyloctan (135) und 1,6-Diphenyldekan (136) (Gleichung 73).



Aus Tabelle 13 läßt sich an Hand der Ethyleneinlagerungsprodukte ableiten, daß mindestens 3,3 % des Kopplungsproduktes innerhalb der zwei Tage in Benzylstellung metalliert wurden. Auch vom gemischten Kopplungsprodukt 138 (aus 27 + THF-Radikal 147) sind Spuren des Ethyleneinlagerungsproduktes 139 vorhanden.

Die deutlichsten Veränderungen nach 2 Tagen ergeben sich bei den Olefinen 29 und 132. Die Metallierungen dieser Olefine (Gleichungen 74 und 75) zum Cinnamyllithium (144) oder dem entsprechend substituierten Cinnamyllithium 156 erfolgen hier offenbar besonders schnell und fast quantitativ.

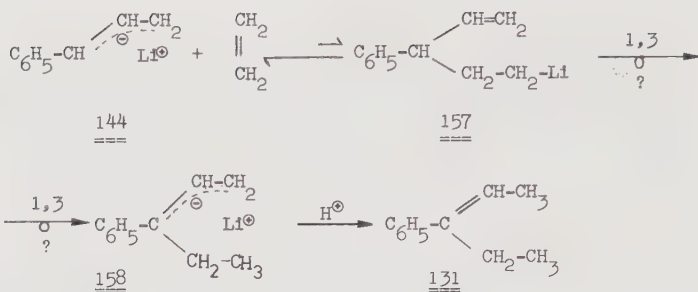


In der Neutralfraktion der nach 2 Tagen carboxylierten Probe lassen sich 29 und 132 nämlich nicht mehr nachweisen. Bei der Hydrolyse bilden sich aus den Cinnamyllithiumverbindungen 144 und 156 dann überwiegend die isomeren Olefine 128 und 133, bei denen die Doppelbindung in Konjugation mit dem Aromaten ist (Gleichung 74 und 75).

Leider polymerisieren diese styrolähnlichen Produkte teilweise. Dies macht sich besonders bei dem in α -Stellung unsubstituierten 128 bemerkbar, von dem nur noch eine Spur gefunden wird. Insgesamt polymerisieren vier Fünftel des ursprünglichen Allylbenzols (29) und zwei Fünftel des 3,6-Diphenyl-1-hexens (132).

Um die Prozentzahlen der beiden Hydrolysate trotz der gaschromatographisch nicht erfaßbaren Polymeren gut vergleichen zu können, wird in Tabelle 13 bei den nach zwei Tagen hydrolysierten Ansätzen (Spalte b) der Anteil dieser Polymeren berücksichtigt.

Ein kleiner Teil des Cinnamyllithiums (144) lagerte offenbar ebenfalls Ethylen ein, wobei die Lage des Gleichgewichts unklar ist. Es sind nämlich Spuren des konjugierten Olefins 3-Phenyl-2-penten (131) vorhanden. Die dazu notwendige Ummetallierung könnte intermolekular oder durch intramolekulare 1,3-Protonenverschiebung vor sich gegangen sein (Gleichung 76).



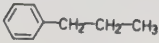
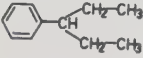
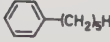
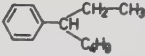
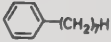
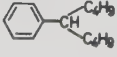
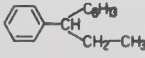
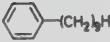
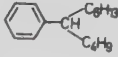
(76)

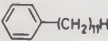
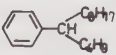
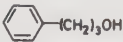
Die Zuordnung der Struktur erfolgte hier dadurch, daß andere Isomere, von denen Vergleichspräparate vorliegen - wie 5-Phenyl-1-penten, 1-Phenyl-1-penten oder 3-Phenyl-1-penten- durch Zuspitzen ausgeschlossen wurden.

6.1.2.3.2.3 Folgeprodukte des 3-Phenylpropyllithiums (44) im 3. Ansatz

In Tabelle 14 sind alle bisher noch nicht besprochenen Substanzen zusammengefaßt. Sie sind ausschließlich auf Reaktionen der Ausgangsverbindung 44 zurückzuführen.

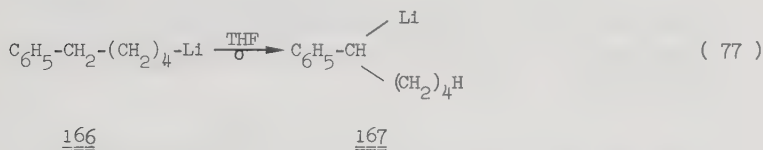
Tabelle 14: Gaschromatographische Analyse der Folgeprodukte von 3-Phenylpropyllithium (44) in THF nach der Hydrolyse (Abbildung 9)

Subst. Nr.	Strukturformel		Gesamt- konzentration		Konzentration bei 100 % Carbanionreaktion	
			a	b	a	b
			[Mol%] nach 10Min	[Mol%] nach 2Tagen	[Mol%] nach 10Min	[Mol%] nach 2Tagen
<u>159</u>		+	-	0,07	-	0,13
<u>28</u>		+	55,78	35,13	100,00	63,02
<u>46</u>		+	-	1,03	-	1,84
<u>124</u>		+	-	8,36	-	15,00
<u>160</u>		(+)	-	3,14	-	5,64
<u>125</u>		+	-	3,12	-	5,60
<u>161</u>		(+)	-	0,74	-	1,33
<u>162</u>		(+)	-	0,07	-	0,13
<u>126</u>		+	-	0,90	-	1,61
<u>163</u>		(+)	-	0,27	-	0,48

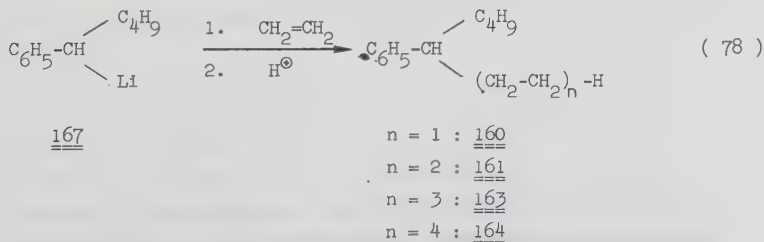
Subst. Nr.	Strukturformel		Gesamtkonzentration		Konzentration bei 100% Carbanionenreaktion	
			a	b	a	b
			[Mol%] nach 10Min	[Mol%] nach 2Tagen	[Mol%] nach 10Min	[Mol%] nach 2Tagen
<u>127</u>		+	-	0,27	-	0,48
<u>164</u>		(+)	-	0,02	-	0,03
<u>165</u>		+	-	2,63	-	4,71
Summe			55,76	55,75	100,00	100,00

Ein + in Klammern bedeutet, daß keine Vergleichssubstanz in reiner Form vorliegt, sondern daß die Substanz Bestandteil eines Reaktionsgemisches ist.

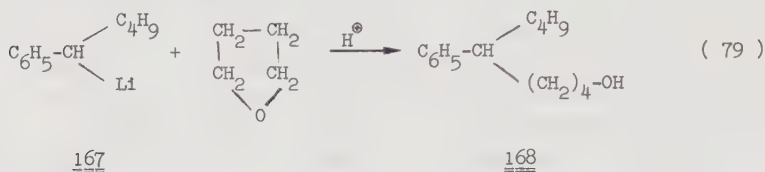
Es zeigt sich, daß außer geringen Mengen des Oxidationsproduktes 3-Phenylpropanol (165) - das durch eindringenden Sauerstoff entstanden ist - nur Ethyleneinlagerungsprodukte zu finden sind. Selbstverständlich findet man auch hier die homologe Reihe der unverzweigten Produkte aus dem 1. Ansatz (Gleichung 52 in Kapitel 6.1.2.3.1), die sich alle von 44 durch Ethyleneinlagerung ableiten (124, 125, 126, 127). Zusätzlich ist jedoch eine zweite homologe Reihe von verzweigten Einlagerungsprodukten in vergleichbarer Konzentration vorhanden. Sie leitet sich vom 1-Phenylpentyllithium (167) ab, das durch 1,5-Wasserstoffverschiebung aus 5-Phenylpentyllithium (166) entstanden sein muß (Gleichung 77).



Das durch Ethyleneinlagerung aus 3-Phenylpropyllithium (44) entstandene 5-Phenylpentyllithium (166) lagert also in THF mit etwa der gleichen Geschwindigkeit in die Benzyllithiumverbindung 167 um, mit der es Ethylen einlagert. Folgende Verbindungen sind in abnehmender Konzentration vorhanden:

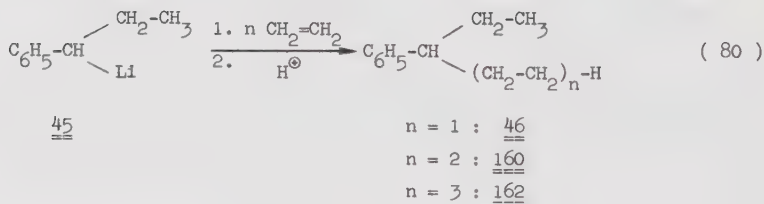


Weil die Verbindung 167 als Benzylolithiumverbindung auch zur nukleophilen THF-Spaltung befähigt sein sollte (Gleichung 79), wurde durch Zuspitzen des Vergleichspräparates nach dem Reaktionsprodukt 168 gesucht.



Es ist jedoch nur in äußerst geringen Spuren im Reaktionsgemisch enthalten. Offensichtlich ist die Ethyleneinlagerung bei der hohen Ethylenkonzentration weitaus schneller als die nukleophile THF-Spaltung.

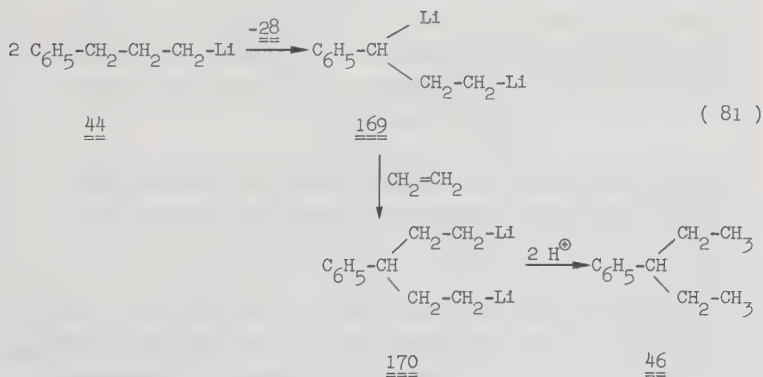
Falls auch die erwartete intramolekulare 1,3-Protonenverschiebung (Gleichung 29) der Ausgangsverbindung 44 stattfindet, müßte zusätzlich eine homologe Reihe von Einlagerungsverbindungen existieren, die sich vom 1-Phenylpropyllithium (45) ableitet (Gleichung 80).



Das erste Glied dieser Reihe ist das 3-Phenylpentan (46). Beim Vergleich mit dem Gehalt an 135 (Ethyleneinlagerungsprodukt des Kopplungsproduktes 134) läßt sich zeigen, daß die geringe Konzentration von 46 mit einer intermolekularen Metallierung von

Propylbenzol (28) zu erklären ist. Setzt man nämlich bei Propylbenzol (28) gleiche Metallierungsgeschwindigkeit wie beim Kopplungsprodukt 134 voraus, dessen Ethyleneinlagerungsprodukt ja nur durch Metallierung entstehen kann, dann errechnet sich aus dem einen Prozent 46 eine Durchschnittskonzentration von etwa 37 % für Propylbenzol (28). Diese Durchschnittskonzentration ist in recht guter Übereinstimmung mit der Anfangskonzentration von 11 % (Tabelle 13) und der Endkonzentration nach 2 Tagen von 46 % (Konzentration aus den Tabellen 13 u. 14).

Wie sich beim Ansatz mit 2-Phenylethyllithium (60) gezeigt hat, spielen auch dimetallierte Verbindungen eine gewisse Rolle. 46 könnte also zum geringen Teil auch durch Metallierung der Ausgangsverbindung 44 und anschließender Ethyleneinlagerung nach Gleichung (81) gebildet werden.



Während 160 als zweites Glied der homologen Reihe aus Gleichung (80) mit 160 aus Gleichung (78) identisch ist, ist 162 wieder eindeutig zuzuordnen. Mit einer Konzentration von weniger als 0,1 % paßt 162 wiederum gut in diese homologe Reihe. Ein Vergleich der drei homologen Reihen erfolgt in der Zusammenfassung (Abbildung 10).

Zusätzlich sind in Tabelle 14 Spuren von Toluol vorhanden. Darauf soll jedoch erst im Zusammenhang mit dem vierten Ansatz (Kapitel 6.1.2.3.3) eingegangen werden.

6.1.2.3.2.4 Produkte bei der Carboxylierung des 3. Ansatzes nach 2 Tagen

Um herauszufinden, welche metallorganischen Substanzen nach zwei Tagen noch im Ansatz enthalten sind, wird ein Teil des Ansatzes mit Trockeneis aufgearbeitet. Nach dem Abtrennen durch Ausschütteln mit wässriger Hydrogencarbonat-Lösung werden die Säuren dann mit Diazomethan verestert, um sie gaschromatographisch untersuchen zu können.

Durch das Kernresonanzspektrum ist bekannt, daß bereits nach 50 Minuten die Hälfte der primären lithiumorganischen Verbindung abreagiert hat, ohne daß die Signale einer neuen lithiumorganischen Verbindung sichtbar werden.

Aus den gaschromatographischen Ergebnissen der hydrolysierten Ansätze geht hervor, daß in diesem Ansatz die protophile THF-Spaltung sehr schnell abläuft.

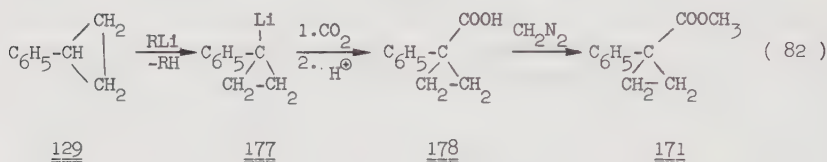
Bei der Carboxylierung nach zwei Tagen ist deswegen von vornherein zu erwarten, daß nur noch sehr wenig lithiumorganische Verbindungen vorliegen. Ein Gewichtsvergleich von Säurefraktion und Neutralfraktion zeigte, daß die Säurefraktion weniger als ein Prozent ausmacht. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der GC-MS-Analyse zusammengefaßt.

Tabelle 15: Methoxycarbonylderivate der nach zwei Tagen im Ansatz von 44 in THF noch enthaltenen Lithiumorganyle

Subst. Nr.	Strukturformel		Konzentration [%]
<u>171</u>		+	83,1
<u>172</u>		(+)	4,2
<u>173</u>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH}_2\text{-COOCH}_3$	(+)	0,2
<u>174</u>			2,4
<u>175</u>			1,1
<u>176</u>			9,0

Es zeigt sich, daß nach zwei Tagen in THF praktisch keine Alkylolithiumverbindungen mehr nachzuweisen sind. Insgesamt lassen sich fast 97 % der vorliegenden Methylester (171, 172, 173, 176) auf die Metallierung der Radikaldisproportionsierungsprodukte Cyclopropylbenzol (129) und Allylbenzol (29) zurückführen.

Als Hauptprodukt tritt das Methoxycarbonylderivat 171 des Cyclopropylbenzols (129) auf.



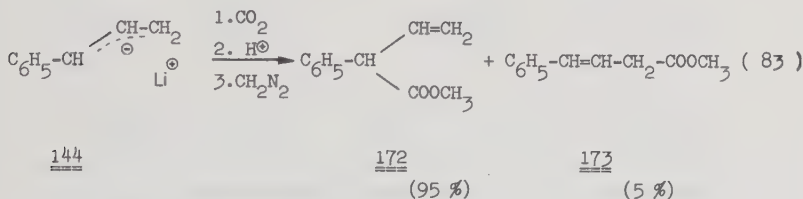
Das Vergleichspräparat ist auf dem gleichen Weg durch Metallierung von 129 mit BuLi/IMEDA und Carboxylierung nach zwei Tagen hergestellt worden. Nach Veresterung mit Diazomethan liegt dabei als Hauptprodukt mit über 80 % das in Benzylstellung mit der Estergruppierung substituierte Cyclopropylbenzol vor, das sich durch Massenspektrum und Retentionszeit als identisch mit 171 erweist.

Offenbar wird Cyclopropylbenzol (129) vollständig metalliert, da in der Neutralphase kein Cyclopropylbenzol mehr nachzuweisen ist. Damit läßt sich an Hand der Konzentration von Cyclopropylbenzol im hydrolysierten Ansatz ausrechnen, daß die Säurefraktion nach zwei Tagen etwa 0,3 % aller Reaktionsprodukte ausmacht und damit für den Gesamtansatz ohne Bedeutung ist.

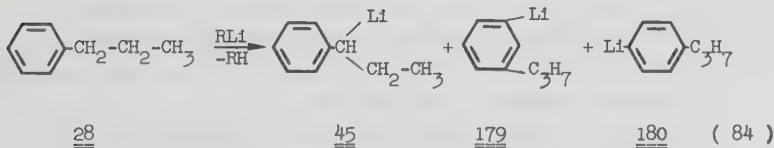
Auffallend ist, daß das Verhältnis der vom Cinnamylolithium (144, das Metallierungsprodukt von Allylbenzol) abgeleiteten Ester 172 und 173 zu dem Methoxycarbonylderivat des Cyclopropylbenzols 171 deutlich geringer ist als das entsprechende Verhältnis der

Hydrolyseprodukte (vergleiche Tabelle 13). Möglicherweise tritt während der Carboxylierung erhöhte Polymerisation auf.

Es ist bekannt ¹¹⁵⁾, daß Cinnamylmetallverbindungen abhängig vom Lösungsmittel und Metall in wechselnden Verhältnissen entweder in 1- oder in 3-Stellung carboxyliert werden (Gleichung 83).

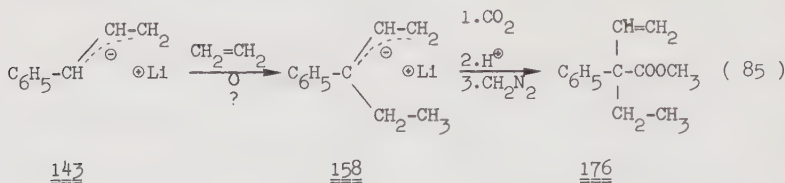


Die beiden Ester 174 und 175 sind die erwarteten Kernmetallierungsprodukte des Propylbenzols (28). Schon bei den Ansätzen mit 2-Phenylethyllithium (60) traten ja etwa ebensoviele meta- und para-metallierte Produkte auf wie in Benzylstellung metallierte. Während von den kinetisch stabileren Kernmetallierungsprodukten auch nach zwei Tagen in THF noch ein Teil vorliegt (Gleichung 84), ist das 1-Phenylpropyllithium (45) wegen der schnellen Ethylen-einlagerungen nicht mehr nachzuweisen.



Durch die Vergleichspräparate 3-Phenylbuttersäuremethylester und 1-Phenylbuttersäuremethylester konnte die Anwesenheit von 45 und der Ausgangsverbindung 44 ausgeschlossen werden.

Interessant ist das Vorliegen des Esters 176, der durch Carboxylierung von 1-Ethylcinnamyllithium (158) entsteht. Offensichtlich lagert Cinnamyllithium (144) sehr langsam Ethylen ein gefolgt von einer Ummetallierung (inter- oder intramolekular) zu 158 (Gleichung 85).



Im Hydrolysat ist der entsprechende Kohlenwasserstoff 131 in Spuren ebenfalls vorhanden (vergleiche Gleichung 76).

6.1.2.3.3 Silylierung des Ansatzes von 3-Phenylpropyllithium (44) mit TMEDA (Vierter Ansatz)

Trotz des TMEDA-Zusatzes haben sich auch im vierten Ansatz im Kernresonanzspektrum (Kapitel 6.1.2.2) keine schnellen Veränderungen ergeben, die auf eine Umlagerung hindeuten würden. Auf Grund des deuterierten Diethylethers als Lösungsmittel in Verbindung mit dem nur zweimolaren Zusatz an TMEDA ergibt sich jedoch für die lithiumorganischen Verbindungen eine wesentlich geringere Neigung zu Lösungsmittelzersetzungen. Das wirkt sich hier so aus, daß bei der Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan - fünf Tage nach der Herstellung - noch immer über ein Drittel aller Verbindungen in metallierter Form vorliegen.

TMEDA sowie dessen basische Zersetzungsprodukte wie das im NMR-Spektrum sichtbare Dimethylvinylamin (24) (Kapitel 3.1) sind dabei vor der Analyse durch Ausschütteln mit wässriger Säure abgetrennt

worden. In der Aminphase läßt sich auch das Silylderivat ¹⁸¹⁾ des metallierten TMEDA (22, Gleichung 11 in Kapitel 3.1) nachweisen (Gleichung 86).

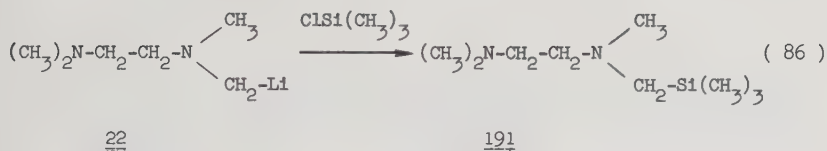
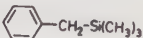
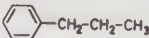
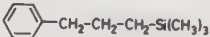
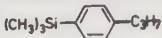
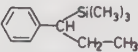
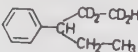
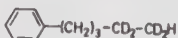
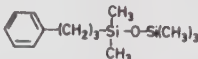
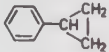
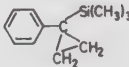


Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse. Es sind nur die durch Vergleichssubstanzen identifizierten Komponenten aufgeführt. Mehrere kleinere Peaks, die alle unter einem Prozent des Gesamtumsatzes liegen - insgesamt etwa 8 % der Gesamtpeakfläche - wurden jedoch nicht weiter analysiert und daher nicht berücksichtigt.

Tabelle 16: Gaschromatographische Analyse des nach 5 Tagen
silylierten Ansatzes von 44 in Et₂O-d₁₀ /TMEDA

Substanz-Nr.	Strukturformel	Konzentration Mol%	
<u>159</u>		+	0,21
<u>182</u>		+	0,32
<u>28</u>		+	60,18
<u>183</u>		+	0,83
<u>184</u>		+	13,38
<u>185</u>		(+)	6,42
<u>186</u>		+	8,35
<u>187</u>		+	6,19
<u>46-d₄</u>		+	1,47
<u>124-d₄</u>		+	0,91
<u>188</u>		(+)	0,62
<u>129</u>		+	0,10
<u>189</u>		+	0,82
<u>134</u>		(+)	0,21
Summe			100,01

- a = Produkte mit Toluol als Grundgerüst
- b = Produkte mit Propylbenzol als Grundgerüst
- c = Ethyleneinlagerungsprodukte
- d = Schliffettreaktionsprodukt
- e = durch Radikalnebenreaktionen entstandene Produkte

Ein + in Klammern bedeutet, daß keine Vergleichssubstanz in reiner Form vorliegt, sondern daß die Substanz Bestandteil eines Reaktionsgemisches ist.

Der Restgehalt an Ausgangsverbindung 44 nach 5 Tagen von etwa 0,8 % (angezeigt durch die Silylverbindung 183) ist in guter Übereinstimmung mit der aus den Kernresonanzspektren ermittelten Halbwertszeit von 18 Stunden.

Als wichtigstes Ergebnis zeigt sich, daß die gaschromatographische Analyse (Tabelle 16) im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Abschätzung der Produktverteilung aus dem Kernresonanzspektrum (Tabelle 12) übereinstimmt. Durch die Überlagerung der Signale im Kernresonanzspektrum ist der Fehler bei der Integration zwar relativ groß, die Zuordnung von Tabelle 12 hat sich aber bestätigt.

Auf Grund der Produktverteilung der metallierten Verbindungen ist nunmehr sicher, daß die intramolekulare 1,3-Wasserstoffverschiebung des 3-Phenylpropyllithiums (44) (Gleichung 29) auch durch TMEDA-Aktivierung nicht zu erreichen ist. In Tabelle 17 sind die Konzentrationsverhältnisse der lithiumorganischen Verbindungen (etwa 36 % des Gesamtgemisches aus Tabelle 16) noch einmal mit denen der Metallierung von Ethylbenzol aus der Literatur ⁸⁵⁾ verglichen.

Tabelle 17: Vergleich der Metallierungsverhältnisse beim Propylbenzol (eigener Ansatz) mit denen beim Ethylbenzol (Literatur⁸⁵⁾)
(Als Bezug dient die Metallierung in para-Stellung, die gleich 1,0 gesetzt wird)

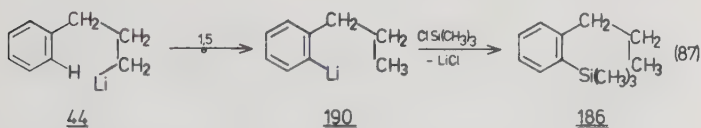
Metallierte Stellung	para	meta	ortho	benzyl
Ethylbenzol mit BuLi/TMEDA	1,0	2,1	0,5	2,2
<u>44</u> /TMEDA in Et ₂ O-d ₁₀	1,0	2,1	1,3	1,2

Es zeigt sich, daß der Anteil der Metallierung in Benzylstellung (Produkte 187 und 46-d₄) noch geringer ist als bei der Metallierung von Ethylbenzol. Der Grund für diesen Unterschied in der intermolekularen Metallierung liegt wohl am Übergang vom Ethyl- zum Propylbenzol. Die Benzylgruppe wird im Propylbenzol sterisch stärker abgeschirmt als im Ethylbenzol. Beim Cumol macht sich dieser Effekt ja noch viel drastischer bemerkbar (Tabelle 2, Kapitel 3.4).

Die Silylderivate 184 und 185 zeigen den Gehalt an meta- und para-metalliertem Propylbenzol (179 und 180 in Gleichung 85) an. Das m/p-Verhältnis stimmt exakt mit dem aus der Literatur und aus den Ansätzen von Kapitel 6.1.1.3 überein.

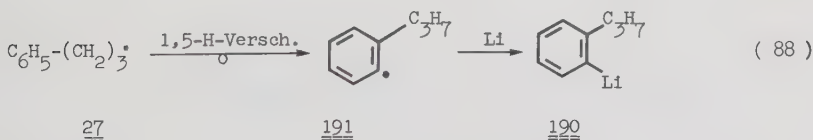
Die Metallierung in ortho-Stellung - angezeigt durch das Silylderivat 186 - hat dagegen in diesem Ansatz einen ungewöhnlich hohen Anteil. Bei allen bisher bekannten intermolekularen Metallierungen von Alkylaromaten - selbst bei Toluol^{85,84)}, bei dem die ortho-Stellung sterisch am wenigsten behindert ist - liegt

der Anteil der ortho-Metallierung deutlich unter dem der Metallierung in para-Stellung (Kapitel 3.4). Für diesen hohen Anteil an orthometalliertem Produkt 190 könnte eine intramolekulare 1,5-Protonenverschiebung nach Gleichung (87) verantwortlich sein.



Da der Energiegewinn beim Übergang von einer Alkyl- zu einer Aryllithiumverbindung jedoch geringer ist als beim Übergang zu einer Benzyllithiumverbindung, ist diese intramolekulare Um-lagerung selbst bei Aktivierung mit TMEDA nur langsam und die durch TMEDA ebenfalls aktivierten intermolekularen Metallierungen haben ein Übergewicht.

Eine Entstehung der ortho-Lithioverbindung 190 auf radikalischem Wege nach Gleichung (88) läßt sich nicht vollständig ausschließen. Sie ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, weil das Arylradikal 191 energetisch höher liegt als das Alkylradikal 27.



Eine Silylierung direkt nach der Herstellung könnte hier die letzten Zweifel beseitigen. Aber auch das fehlende Kopplungsprodukt von 191 spricht gegen diesen Weg.

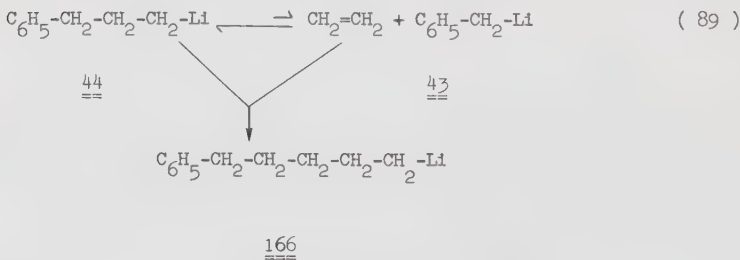
Die bisher noch nicht erwähnten Verbindungen aus Tabelle 16 spielen für den Verlauf der Reaktion keine Rolle, da sie eine nur sehr geringe Konzentration haben. So haben hier die Produkte aus radikalischen

Zwischenstufen wie das Kopplungsprodukt 134 oder die Produkte aus der Disproportionierung (z.B. Cyclopropylbenzol 129) keinerlei Bedeutung. Auch das Schliffettreaktionsprodukt 188, das sich analog Gleichung (46) durch Reaktion von 44 mit Schliffett bildet, ist nur mit 0,6 % vorhanden.

Die geringen Mengen der Ethyleneinlagerungsprodukte 46-d₄ und 124-d₄ zeigen, daß die Zersetzung des deuterierten Diethylethers unter Bildung von deuteriertem Ethylen keine Rolle spielt.

Allerdings enthalten auch einige der nicht genau analysierten Verbindungen eingelagertes Ethylen. Beispielsweise sind in dem Ansatz vier verschieden metallierte Derivate der Ethyleneinlagerungsprodukte 46-d₄ und 124-d₄ vorhanden.

Aus der massenspektroskopischen Untersuchung des Ethylen-d₄-einlagerungsproduktes n-Pentylbenzol-d₄ (124-d₄) ergibt sich die erstaunliche Tatsache, daß 124 zu etwa 20 % in undeuterierter Form vorliegt. In Verbindung damit, daß im Ansatz Benzylolithium (43, angezeigt durch 182) und Toluol (159) vorhanden sind, läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß zu einem geringen Teil undeuteriertes Ethylen über die Gleichgewichtsreaktion (89) als Umkehrung der Gleichung (28) aus 3-Phenylpropyllithium (44) frei wird.



Dieses Ethylen kann nun in weiteres 44 unter Bildung von undeuteriertem 5-Phenylpentyllithium (166) einlagern.

Für die Tatsache, daß diese Einlagerung von undeutertem Ethylen nur bei 44 und nicht in die Benzylolithiumverbindung 45 stattfindet, gibt es zwei Erklärungen.

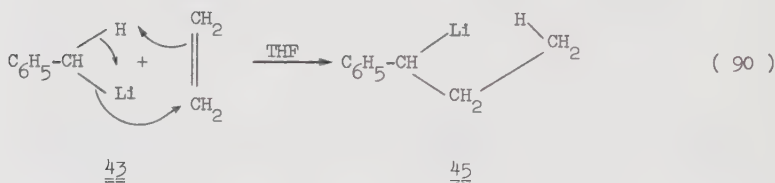
Möglicherweise kann sich undeutertes Ethylen nach Gleichung (89) nur in der ersten Phase der Reaktion bilden, solange sich durch protophile Etherspaltung noch kein deutertes gebildet hat. Wenn dann erst 45 durch Metallierung entstanden ist, hat das undeuterte Ethylen schon abreagiert.

Zum anderen könnte Ethylenabspaltung und Einlagerung ohne Dissoziation innerhalb der oligomeren Aggregate (Kapitel 2.1) stattfinden.

6.1.2.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das wichtigste Ergebnis aus allen Ansätzen mit 3-Phenylpropyllithium (44) ist, daß die erhoffte intramolekulare 1,3-Wasserstoffverschiebung zum 1-Phenylpropyllithium (45) an diesem System nicht zu erreichen ist. Das steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen von Maercker und Troesch ⁵⁷⁾, die in Kapitel 4 ausführlich beschrieben werden. Um die verschiedenen Befunde in Einklang zu bringen, muß man annehmen, daß es sich bei den ursprünglichen Ergebnissen ⁵⁷⁾ möglicherweise gar nicht um eine Umlagerung von 3-Phenylpropyllithium handelt, dessen Entstehung ja nur postuliert wurde. Ausgangsverbindungen waren ja vielmehr Benzylolithium (43) und Ethylen in THF.

Eventuell entsteht das 1-Phenylpropyllithium (45) hier schon während der Einlagerung von Ethylen. Man kann sich vorstellen, daß die Wanderung des Protons im Übergangszustand der Ethylen-einlagerung synchron stattfindet, ohne daß 44 zwischendurch (Gleichung 90) auftritt.



Eine 1,3-Protonenverschiebung des 3-Phenylpropyllithiums (44) selbst ist jedenfalls nicht einmal durch Aktivierung mit TMEDA zu erreichen.

Dagegen wird durch die Aktivierung mit TMEDA offenbar eine - wenn auch relativ langsame - intramolekulare 1,5-Wasserstoffverschiebung zum ortho-metallierten Produkt 190 ermöglicht.

Es überwiegt jedoch die durch TMEDA ebenfalls beschleunigte intermolekulare Metallierung mit der aus der Literatur und den eigenen Ansätzen bekannten Produktverteilung.

Wählt man undeutertes THF als Lösungsmittel, dann kommt es durch die schnelle Lösungsmittelersetzung hauptsächlich zu Ethyleneinlagerungen. Hier fällt auf, daß hauptsächlich zwei homologe Reihen von Einlagerungsprodukten existieren.

Einmal gibt es die unverzweigten n-Alkylbenzole, die in Diethylether die einzigen Produkte darstellen. Zusätzlich tritt in THF jedoch eine homologe Reihe von Verbindungen mit etwa gleicher Konzentration auf, die sich aus Ethyleneinlagerungen in das benzyllische 1-Phenyl-n-pentyllithium (167) (Gleichung 78) ergibt. Hier hat also nach einer Ethyleneinlagerung ins 3-Phenylpropyllithium (44) eine 1,5-Protonenverschiebung zu 167 stattgefunden (Gleichung 77).

Die dritte homologe Reihe, die sich vom 1-Phenylpropyllithium (45) ableitet, ist dagegen nur in sehr geringer Konzentration vorhanden und läßt sich durch intermolekulare Metallierung erklären. In Abbildung 10 sind die Verhältnisse schematisch dargestellt.

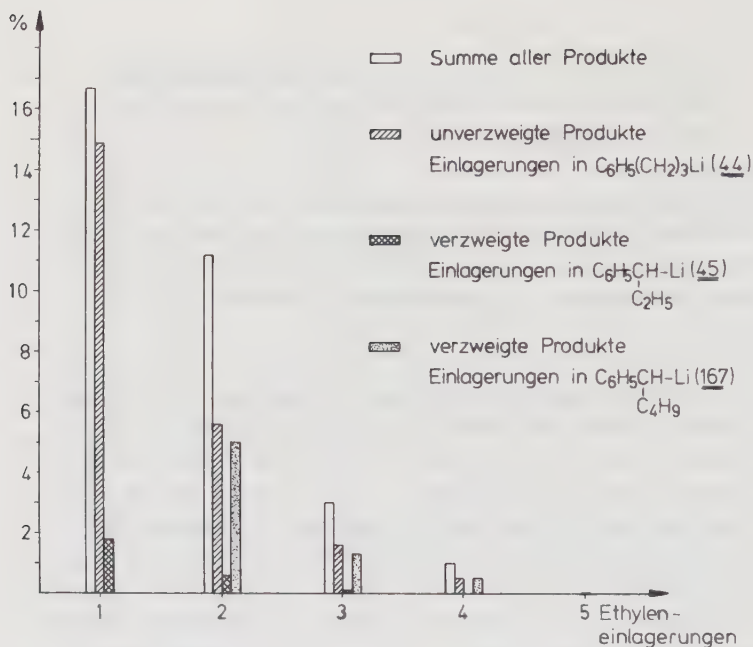


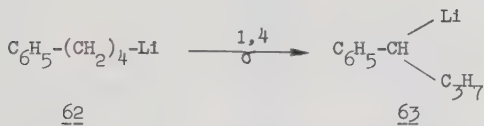
Abbildung 10: Vergleich der verschiedenen homologen Reihen von Ethyleneinlagerungsprodukten beim Ansatz von 3-Phenylpropyllithium (44) in THF

An den Konzentrationen der Summe aller Einlagerungsprodukte fällt auf, daß verhältnismäßig wenig Produkte mit nur einer zusätzlichen Ethyleneinheit ($n=1$) vorhanden sind. Das läßt sich darauf zurückführen, daß durch die Umlagerung eines Teils von 5-Phenylpentyllithium (166) in die Benzylolithiumverbindung 167 etwa nur halbsoviel n-Pentylbenzol (124) durch protophile THF-Spaltung entsteht. Erst bei weiterer Ethyleneinlagerung entstehen wieder gegenüber THF reaktive Alkylolithiumverbindungen. Die um Größenordnungen geringere Konzentrationen der von 45 abgeleiteten Reihe zeigt wieder, daß die 1,3-Protonenverschiebung der Ausgangsverbindung 44 intra- molekular nicht stattgefunden hat.

6.1.3 4-Phenylbutyllithium (62)

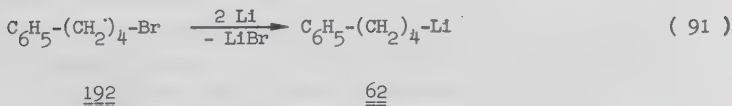
6.1.3.1 Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse

Nachdem sich die indirekten Hinweise ⁵⁷⁾ auf die 1,3-Wasserstoffverschiebung des 3-Phenylpropyllithiums nicht bestätigt haben, ist es um so wichtiger, durch die direkte Synthese des 4-Phenylbutyllithiums (62) die vermutete 1,4-Protonenverschiebung aus Schema 3 und 6



zu sichern. Bereits in der Diplomarbeit ¹⁰⁰⁾ hatte sich gezeigt, daß schon kurze Zeit nach Zugabe von THF zu einer etherischen Lösung von 62 die rote Farbe des benzyllischen 1-Phenylbutyllithiums (63) auftritt. Die Intensität der NMR-Signale von 63 ist jedoch nur gering und nimmt nach 4 Stunden offensichtlich auf Grund einer schnellen Folgereaktion wieder ab.

Es wurden zwei verschiedene Ansätze durchgeführt. Im ersten Ansatz wurde das 4-Phenylbutyllithium (62) aus 0,15 Mol 4-Phenylbutylbromid (192) und Lithiumpulver in 50 ml absolutem Diethylether bei -30°C hergestellt (Gleichung 91).



Man gab dann 0,3 Mol absolutes THF zu und überführte eine Probe unter Argon in ein NMR-Röhrchen. Die Lösung nahm bei Raumtemperatur sehr schnell eine tiefrote Färbung an. Läßt man die untere Hälfte des Röhrchens im Kältebad von -30°C , so färbt sich nur der obere Teil irreversibel rot.

Nimmt man innerhalb der ersten 10 Minuten ein Kernresonanzspektrum der roten Lösung auf, so ist noch keine Veränderung gegenüber der Lösung in Diethylether festzustellen. Die chemischen Verschiebungen der Protonen von 4-Phenylbutyllithium (62) sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

Tabelle 18: Chemische Verschiebung der NMR-Signale von $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Li}$ in Diethylether/THF
62

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]
C_6H_5	7,20	m	-
Ph-CH_2	2,63	t	7,1
$\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$	1,33-1,83	m	-
$\text{CH}_2\text{-Li}$	- 0,95	t	8,5

Daß die tiefrote Farbe tatsächlich auf das mesomeriestabilisierte 1-Phenylbutyllithium (63) zurückzuführen ist, zeigt das Kernresonanzspektrum der Lösung eine Stunde nach der THF-Zugabe. Hier treten bereits die für die aromatischen Protonen von Benzylolithium-Verbindungen charakteristischen Signale zwischen

5 und 6,5 ppm auf. Diese Signale nehmen bis dreieinhalb Stunden nach der THF-Zugabe noch zu und nehmen danach wieder ab. Abbildung 11 zeigt das Kernresonanzspektrum der Lösung nach dreieinhalb Stunden.

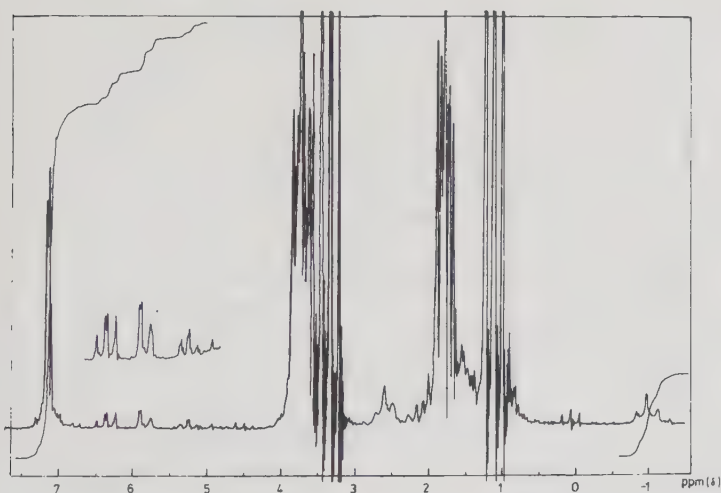


Abbildung 11: NMR-Spektrum des Ansatzes von 4-Phenylbutyllithium (62) in Et₂O/THF nach 3,5 Stunden

Nach 24 Stunden ist dann von der Benzylolithiumverbindung 63 im Kernresonanzspektrum nichts mehr zu sehen. Die Integration des carbanionischen Methylen-Tripletts bei -0,95 ppm ergibt etwa noch eine Konzentration von 10 Prozent.

Der Anteil an Ausgangsverbindung 62 lässt sich dadurch allerdings nicht mehr bestimmen, weil alle Ethyleneinlagerungsprodukte eben solche Triplets zeigen. Abbildung 12 beschreibt die Veränderung der Konzentration im Laufe der Zeit, wie sie sich aus der Integration der Signale ergibt.

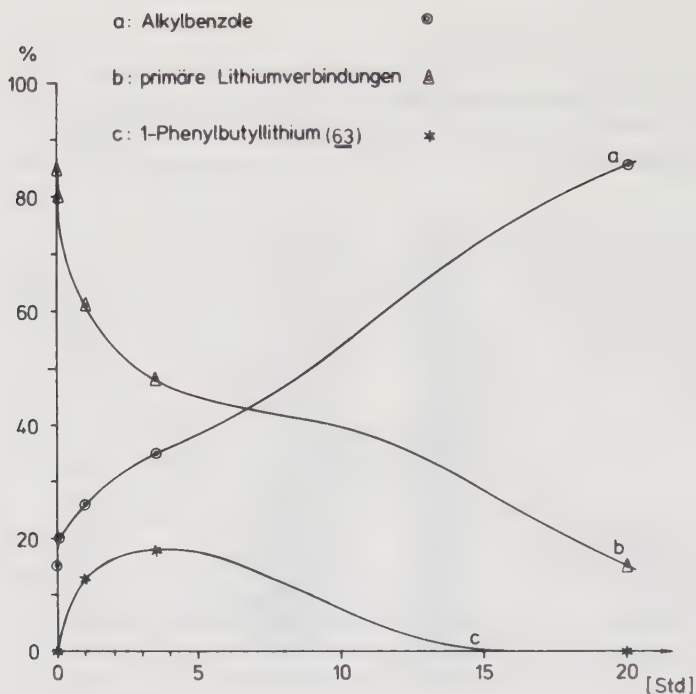


Abbildung 12: Zeitliche Veränderungen des Ansatzes von 4-Phenylbutyllithium (62) in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$

Um die Ethyleneinlagerung als Folgereaktion der 1,4-Protonenverschiebung zu erschweren, wurde der zweite Ansatz mit deuterierten Lösungsmitteln direkt im Kernresonanzröhrchen durchgeführt. Zusätzlich läßt sich mit diesem Ansatz möglicherweise die Frage beantworten, ob durch stärkere Verdünnung die Umlagerung beschleunigt wird. Das wäre zu erwarten, wenn die Umlagerung über das Monomere 62 erfolgt, da die Dissoziation in die Monomeren sehr stark von der Konzentration abhängt ³¹⁾ (Kapitel 2.2). Deswegen wurden nur 40 mg (0,188 mmol) 4-Phenylbutylbromid in

600 μ l deuteriertem Diethylether mit Lithium umgesetzt. Das Kernresonanzspektrum zeigt eine Ausbeute an 62 von 78 % an.

Jetzt wurden 350 μ l (4,27 mmol) absolutes THF- d_8 zugegeben und die Veränderungen im Kernresonanzspektrum verfolgt. Tatsächlich zeigte es sich, daß die Halbwertszeit der 1,4-Protonenverschiebung bei diesem Ansatz drastisch niedriger liegt.

Während die Konzentration von 62 im ersten Ansatz erst etwa nach fünf Stunden auf die Hälfte abgesunken war, ist das bei diesem Ansatz schon nach 8 Minuten der Fall, und nach 40 Minuten war von den carbanionischen Methylenprotonen(chemische Verschiebung identisch mit der aus Tabelle 18), keine Spur mehr zu sehen.

Statt dessen entstanden sehr schnell die Signale der Benzyl-lithiumverbindung 63.

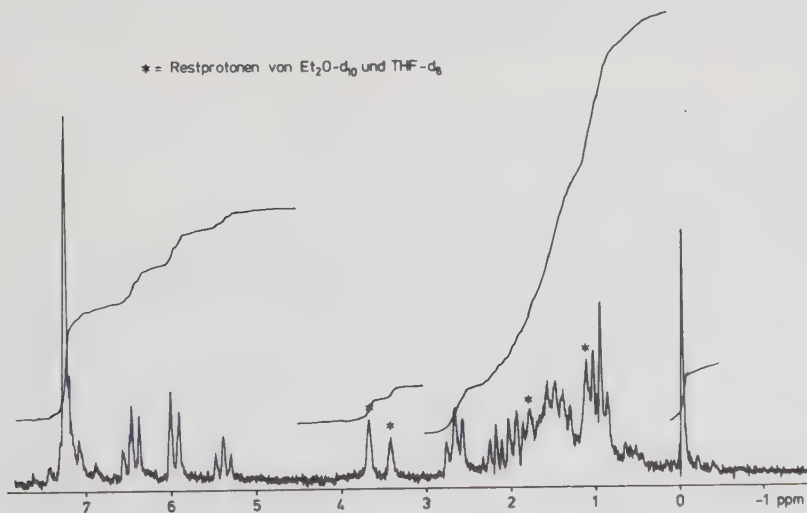


Abbildung 13: Kernresonanzspektrum des Ansatzes von 62 in $Et_2O-d_{10}/THF-d_8$ nach 55 Minuten

Abbildung 13 zeigt das Kernresonanzspektrum des Ansatzes nach 55 Minuten. Man sieht, daß bei der durch die geringe Konzentration nötigen Verstärkung auch die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel relativ große Signale ergeben (mit * gekennzeichnet). Dennoch lassen sich alle Signale des 1-Phenylbutyllithiums (63) zuordnen. Um die Signale direkt vergleichen zu können, wurde 63 auch auf unabhängigem Wege durch Spaltung von 1-Phenyl-1-methoxybutan (193) mit Lithium in Diethylether-d₁₀ hergestellt (Gleichung 92).

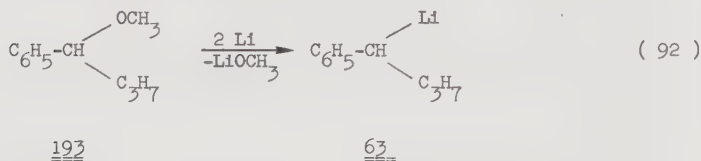


Abbildung 14 zeigt das Kernresonanzspektrum dieses Ansatzes. Die Ausbeute an 63 beträgt nach Integration etwa 77 Prozent. Die restlichen 23 Prozent bestehen aus n-Butylbenzol.

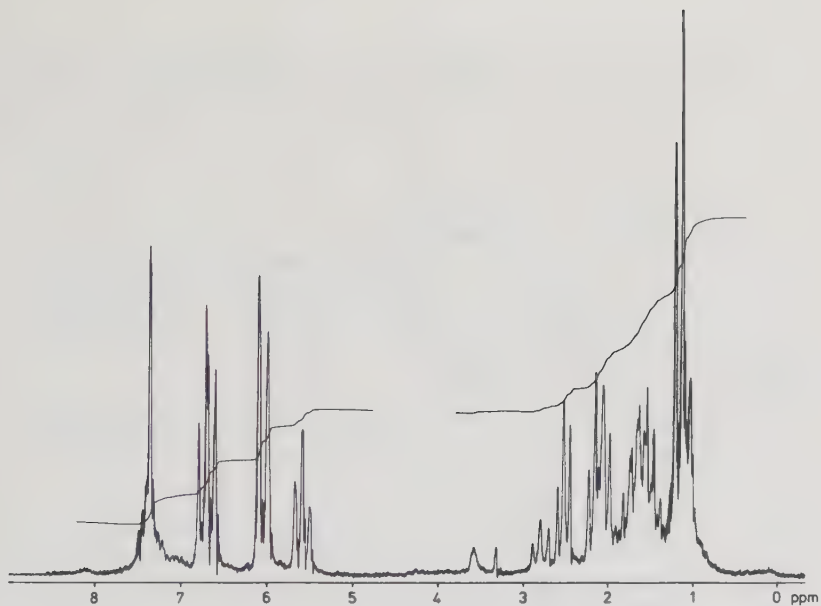


Abbildung 14: Kernresonanzspektrum von 1-Phenylbutyllithium (63)
in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ (durch Etherspaltung hergestellt)

In Tabelle 19 werden nun die Signale dieses Vergleichspräparates mit den Signalen des Ansatzes verglichen.

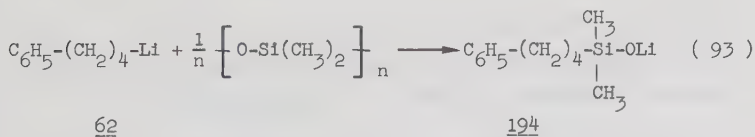
Tabelle 19: Vergleich der Kernresonanzsignale von Abbildung 13
 $(C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Li \text{ (62) in } Et_2O-d_{10}/THF-d_8 \text{ nach 55 Min.})$
 und Abbildung 14 $(C_6H_5-\overset{Li}{\underset{\text{CH}_2-CH_2-CH_3}{\text{CH}}} \text{ (63) in } Et_2O-d_{10})$

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]		Multi- plizität	Kopplungs- konstante [Hz]	Abweichungen der THF-d ₈ -haltigen Proben (Abb. 12) [ppm]
Signale von 63	Abbildung 13	Abbildung 14			
m-Ph	6,41	6,53	dd	8,0/7,0	- 0,12
o-Ph	5,90	5,86	d	8,0	+ 0,04
p-Ph	5,33	5,40	t	7,0	- 0,07
Ph-CH-Li	2,11	2,32	t	5,7	- 0,21
Ph-C-CH ₂	1,71-2,03	1,71-2,03	m	-	-
Ph-C-C-CH ₂	1,10-1,66	1,16-1,66	m	-	-
CH ₃	0,87	0,91	t	7,0	- 0,04
Signale von Butyl- benzol	Abbildung 13	Abbildung 14			
C ₆ H ₅	7,24	7,24	m	-	-
Ph-CH ₂	2,60	2,60	t	7,4	-

Es zeigt sich, daß durch die Anwesenheit von THF-d₈ im Ansatz vor allem das Triplett des dem Lithium benachbarten Benzylprotons von 63 stark nach hohem Feld verschoben wird, aber auch die meta- und para-Protonen in Gegenwart von THF bei etwas tieferem Feld erscheinen. Eine Ursache für eine Verschiebung nach höherem Feld ist wohl die stärkere Abschirmung der Protonen durch Elektronen, da die C-Li Bindung in THF stärker polarisiert wird (Kapitel 2.2). Daß hier aber auch magnetische Anisotropieeffekte eine Rolle spielen, zeigt die Tieffeldverschiebung der ortho-Protonen.

Die Anwesenheit von n-Butylbenzol in beiden Proben erkennt man an den Signalen der Phenylprotonen bei 7,24 ppm und der Benzylprotonen bei 2,60 ppm.

Im Ansatz mit der Ausgangssubstanz 4-Phenylbutyllithium (62) entsteht schon nach kurzer Zeit zusätzlich ein Singulett bei -0,10 ppm, das auf das Reaktionsprodukt 194 von 62 mit Schlifffett (analog Gleichung 46) zurückgeführt werden kann (Gleichung 93).



Schon an Hand der Integration des Kernresonanzspektrums aus Abbildung 13 kann man auf folgende Zusammensetzung des Ansatzes kurz vor der Aufarbeitung schließen:

Intramolekulare 1,4-Protonenverschiebung zum	
1-Phenylbutyllithium (<u>63</u>)	ca. 50 %
Schliffettreaktionsprodukt <u>194</u>	ca. 17 %
n-Butylbenzol oder sonstige Produkte	ca. 33 %

6.1.3.2 Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse

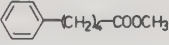
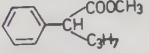
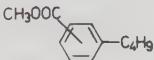
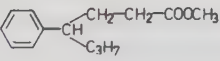
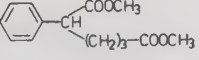
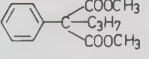
6.1.3.2.1 Carboxylierter Ansatz von 62 in Diethylether/THF

Auf den Anteil der Nebenreaktionen wie Lösungsmittelzerersetzung und Ethyleneinlagerung ist bei den bisherigen Ansätzen schon ausführlich eingegangen worden. Deswegen beschränken wir uns hier auf die Analyse der Carboxylierungsprodukte, um nur die vorliegenden lithiumorganischen Verbindungen zu erfassen.

Aus der kernresonanzspektroskopischen Beobachtung des Ansatzes ist bekannt, daß die Konzentration an Umlagerungsprodukt 63 nach dreieinhalb Stunden durch Folgereaktionen langsam wieder abnimmt. Um die Umlagerung auch gaschromatographisch verfolgen zu können, wurde jeweils vor, drei Minuten nach und drei Stunden nach THF-Zugabe eine Probe carboxyliert. Das jeweilige Säuregemisch wurde dann nach Abtrennung der Neutralfraktion mit Diazomethan verestert.

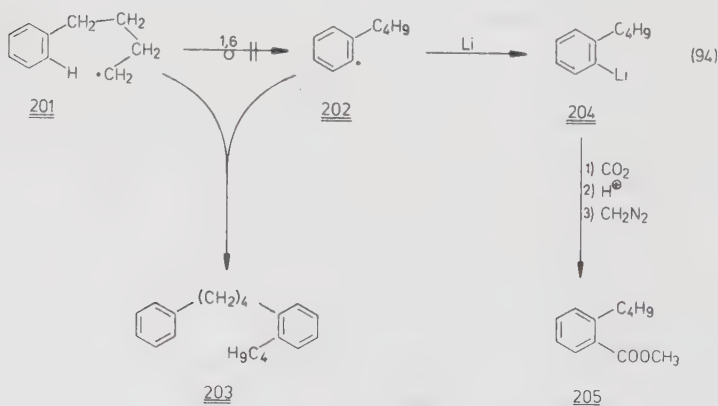
In Tabelle 20 sind die Ergebnisse aus der Analyse der drei Proben zusammengefaßt. Die durch eine Vergleichssubstanz identifizierten Produkte sind durch ein + gekennzeichnet.

Tabelle 20: Gaschromatographische Analyse des carboxylierten Ansatzes von 62 in Diethylether nach der Veresterung

Subst. Nr.	Strukturformel		Konzentration [Mol %]		
			vor THF-Zug.	Min nach THF-Zugabe	3 Std. nach THF-Zugabe
<u>195</u>		+	99,02	96,88	69,37
<u>196</u>		+	-	0,69	24,24
<u>197</u>		?	0,55	0,54	0,64
<u>198</u>			-	-	0,72
<u>199</u>			0,43	1,89	3,41
<u>200</u>		+	-	-	1,62

Der Gehalt an 195 zeigt den jeweiligen Anteil der Ausgangsverbindung 62 an der Gesamtkonzentration aller Lithiumorganyle an. Wie schon aus der Abbildung 12 hervorgeht, nimmt der Anteil stetig ab, beträgt jedoch auch nach drei Stunden noch fast siebenzig Prozent. Es zeigt sich, daß diese Abnahme von 62 nach der THF-Zugabe vor allem auf der 1,4-Protonenverschiebung zu 63 beruht, wie der Gehalt an 2-Phenyl-valeriansäuremethylester (196) von über 24 Prozent nach drei Stunden beweist. Auch der Ester 198 ist als Ethyleneinlagerungsprodukt ein Folgeprodukt der Umlagerung.

Dagegen spielen Kernmetallierungsprodukte von n-Butylbenzol kaum eine Rolle. Als Methoxycarbonyldervat eines kernmetallierten Produktes kommt nur die Substanz 197 in Frage. Da diese Substanz jedoch schon direkt nach der Herstellung vorhanden ist und im Laufe der Zeit praktisch nicht zunimmt, ist eine radikalische Entstehung der entsprechenden lithiumorganischer Verbindung wahrscheinlich. Eine mögliche Reaktionsfolge wäre die radikalische 1,6-Wasserstoffverschiebung mit anschließender Weiterreaktion (Gleichung 94) zum orthosubstituierten Produkt 205.



Das entsprechende Kopplungsprodukt 203 kann jedoch in der Neutralfraktion nicht nachgewiesen werden. Das daraufhin hergestellte Vergleichspräparat 205 zeigt ebenfalls ein anderes Massenspektrum und gibt beim Zuspitzen auf einer polaren Säule einen zusätzlichen Peak im Gaschromatogramm. Die Struktur des Esters 197 ist somit noch nicht geklärt.

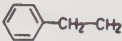
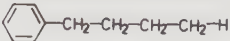
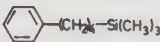
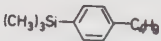
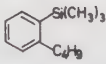
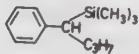
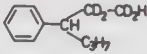
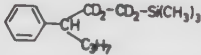
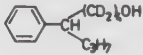
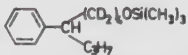
Die beiden Di-ester 198 und 200 leiten sich dagegen von dimetallierten Produkten ab. Diese entstehen bei der langsamen Metallierung der Ausgangsverbindung 62 und des Umlagerungsproduktes 63. Durch Herstellung des Vergleichspräparates Phenyl-propyl-malonsäure-dimethylester (200) ist die Zweitmetallierung in Benzylstellung bei 63 gesichert. Bei 199 ist dagegen auch eine Zweitsubstitution am aromatischen Kern nicht auszuschließen.

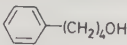
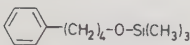
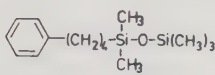
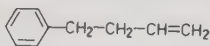
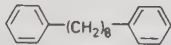
Im Gegensatz zu den bisherigen Ansätzen spielen also beim 4-Phenylbutyllithium (62) Kernmetallierungsprodukte im Vergleich zu den Benzyllithiumverbindungen praktisch keine Rolle.

6.1.3.2.2 Silylierter Ansatz von 62 in Diethylether-d₁₀/THF-d₈

Die kernresonanzspektroskopische Beobachtung dieses besonders verdünnten Ansatzes hat ja ergeben, daß die 1,4-Protonenverschiebung hier extrem rasch vor sich geht. Deswegen wurde dieser Ansatz schon eine Stunde nach der Zugabe von THF-d₈ mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet. Der Vorteil dieser Aufarbeitungsmethode ist hier wiederum, daß sich das Konzentrationsverhältnis von lithiumorganischen Verbindungen zu Neutralprodukten angeben läßt. Tabelle 21 zeigt die Ergebnisse der Analyse mit der GC-MS-Kombination. Die mit + bezeichneten Substanzen sind zusätzlich durch die entsprechenden Vergleichspräparate identifiziert.

Tabelle 21: Gaschromatographische Analyse des silylierten Ansatzes von 62 in Et₂O-d₁₀/THF-d₈

Substanz Nr.	Strukturformel		Konzentration [Mol %]	
<u>78</u>		+	0,99	a
<u>69</u>		+	12,10	b
<u>102</u>		+	0,19	
<u>206</u>			0,14	
<u>207</u>			0,07	
<u>208</u>		+	0,44	
<u>209</u>		+	52,67	
<u>210</u>		(+)	0,58	c
<u>103</u> -d ₄			1,38	
<u>112</u> -d ₈		(+)	5,06	d
<u>211</u>			1,09	

Substanz-Nr.	Strukturformel	Konzentration [Mol %]	
<u>212</u>		+	3,74
<u>213</u>		(+)	0,41
<u>214</u>		(+)	17,40
<u>215</u>	nicht identifiziert		1,78
<u>216</u>			0,34
<u>217</u>		+	0,47
<u>218</u>		(+)	0,85
Summe			100,00

a = Ethylbenzol

b = Produkte mit Butylbenzol als Grundgerüst

c = Ethyleneinlagerungsprodukte

d = nukleophile THF-Spaltungsprodukte

e = Produkte aus Nebenreaktionen

f = durch Radikalnebenreaktionen entstandene Produkte

Ein + in Klammern bedeutet, daß keine Vergleichssubstanz in reiner Form vorliegt, sondern daß die Substanz Bestandteil eines Reaktionsgemisches ist.

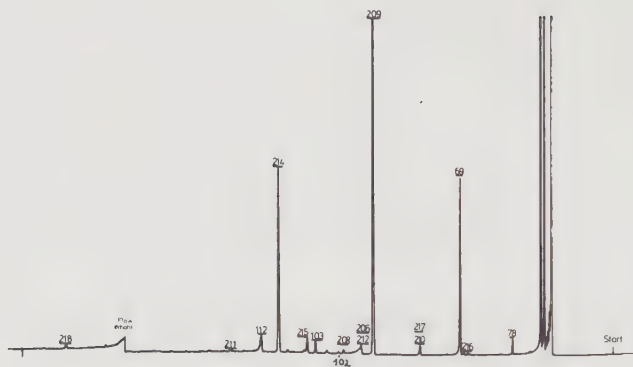
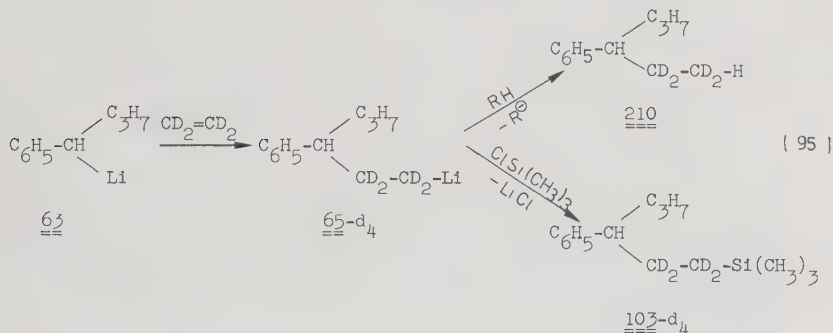


Abbildung 15: Gaschromatogramm des Ansatzes von 62 in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}/\text{THF-d}_8$ nach Aufarbeitung mit Trimethyl-chlorsilan (Kapillarsäule OV 101)

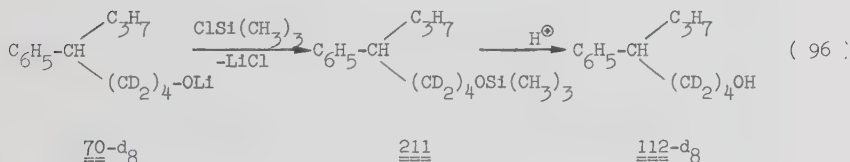
Die Abbildung 15 zeigt das zugehörige Gaschromatogramm. Die Silylverbindungen 209 und 102 bestätigen die Information aus der Kernresonanzspektroskopie. Innerhalb einer Stunde sind über 50 Prozent der Ausgangsverbindung 62 umgelagert (angezeigt durch 209). Von der Ausgangsverbindung 62 sind dagegen nur noch etwa 0,2 Prozent vorhanden (angezeigt durch 102). Die übrigen Substanzen lassen sich in drei verschiedene Kategorien einteilen. Ein Teil der Substanzen stammt aus Folgereaktionen der umgelagerten Benzylverbindung 63, ein zweiter Teil ist durch Nebenreaktion der Ausgangsverbindung 62 entstanden und der Rest hat sich schon bei der Herstellung auf radikalischem Wege gebildet.

Das durch 1,4-Protonenverschiebung entstandene 63 geht die von den bisherigen Ansätzen bekannten Folgereaktionen der Benzyl-

lithiumverbindungen ein. Einmal findet man die auf eine Ethylen-d₄-Einlagerung zurückzuführenden Produkte 210 und 103-d₄. Das Ethyleneinlagerungsprodukt 65-d₄ erleidet also entweder vor der Aufarbeitung eine Protolyse zu 210 oder setzt sich bei der Aufarbeitung mit Trimethylchlor-silan zu 103-d₄ um (Gleichung 95).

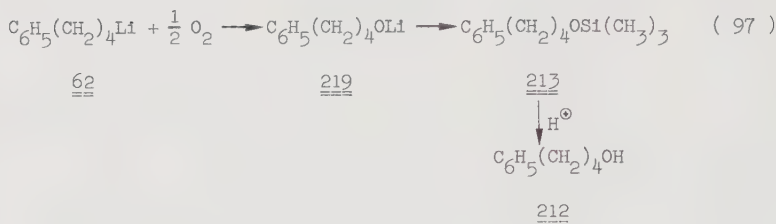


Außerdem reagieren innerhalb dieser einen Stunde schon etwa 10 Prozent von 63 unter nukleophiler Spaltung des THF-d₈ zu 70-d₈ (analog Schema 4 in Kapitel 5). Aus diesem Lithiumalkoholat 70-d₈ bilden sich bei den speziellen Aufarbeitungsbedingungen entsprechend Gleichung (96) neben dem Silylether 211 hauptsächlich der Alkohol 112-d₈.



Aber auch die Ausgangsverbindung 62 geht einige Nebenreaktionen ein. So findet eine Oxidation von 62 zum 4-Phenylbutanolat (219)

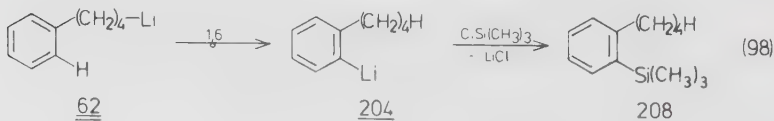
zu über 4 Prozent statt (Gleichung 97). Der bei der Silylierung entstehende Silylether 213 wird dann bei der anschließenden Aufarbeitung mit Wasser zum großen Teil zum 4-Phenylbutanol (212) hydrolysiert.



Durch die äußerst geringe absolute Konzentration von 62 spielt diese Reaktion hier prozentual eine größere Rolle als bei den übrigen Ansätzen.

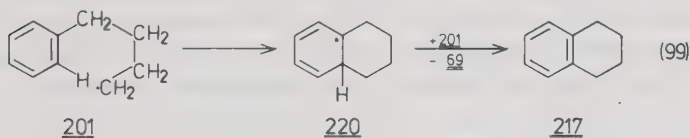
Ebenso ist es bei der Reaktion von 62 mit Schliffett. Insgesamt 17 % reagieren innerhalb einer Stunde mit Schliffett zu 194, das anschließend vom Trimethylchlorsilan zu 214 silyliert wird. Auf diese Reaktion nach Gleichung (93) gibt auch schon das Kernresonanzspektrum Abb. 13 Hinweise.

Es fällt auf, daß eine Metallierung in meta- oder para-Stellung des immerhin zu 12 % entstandenen n-Butylbenzols (69) praktisch nicht stattfindet. Da das entsprechende orthometallierte Produkt dennoch fast mit einem halben Prozent vertreten ist (angezeigt durch 208), muß man annehmen, daß hier ähnlich wie beim 3-Phenylpropyllithium (44) eine intra-molekulare Reaktion stattfindet. Das Reaktionsprodukt 208 läßt sich mit einer 1,6-Wasserstoffverschiebung nach Gleichung (98) zu 204 und anschließender Silylierung erklären.



Nach den Ergebnissen bei der Carboxylierung des ersten Ansatzes findet ja die Entstehung von 204 auf radikalischem Wege nach Gleichung (94) nicht statt.

Die noch verbleibenden Substanzen aus Tabelle 21 haben sehr geringe Konzentrationen und sind auf radikalischem Wege bei der Herstellung entstanden. Neben dem gewöhnlichen Kopplungsprodukt 1,8-Diphenyloctan (218) findet man hier das Disproportionierungsprodukt 4-Phenyl-1-buten (216) und das Tetralin (217). Äquimolare Mengen an 1-Phenylbutan (69) müssen dabei ebenfalls auf radikalischem Wege entstanden sein. Während beim 3-Phenylpropylradikal (27) das entsprechende ortho-Cyclisierungsprodukt Indan (130) nur eine sehr geringe Rolle spielt, ist beim 4-Phenylbutylradikal (201) diese Cyclisierung nach Gleichung(99) eine sehr wichtige Reaktion.



Diese aus der Literatur ¹¹⁸⁾ bekannte Cyclisierung des Radikals 201 hat offensichtlich eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie als die energetisch günstigere radikalische 1,4-Wasserstoffverschiebung zum benzyllischen Radikal.

6.1.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei den beiden Ansätzen mit 4-Phenylbutyllithium (62) besteht im Gegensatz zu den Ansätzen mit 3-Phenylpropyllithium (44) oder 2-Phenylethyllithium (60) die Hauptreaktion in der Bildung der entsprechenden Benzyl lithiumverbindung 63.

Zum ersten Mal treten hier im Kernresonanzspektrum deutlich die charakteristischen Signale der aromatischen Protonen dieser Verbindung auf. Auch die chemischen Verschiebungen der übrigen Protonen von 63 sind nun durch Vergleich mit dem Spektrum eines auf unabhängigen Wege durch Etherspaltung hergestellten Präparates bekannt und können im Ansatz identifiziert werden.

Diese durch die Gaschromatographie bestätigte relativ schnelle Umlagerung zu 63 ohne die bei einer intermolekularen Metallierung in starkem Maße auftretenden Kernmetallierungsprodukte (vergleiche Tabelle 8 und 17) läßt sich nur mit einer intramolekularen 1,4-Protonenverschiebung erklären.

Auffällig ist der starke Unterschied in der Umlagerungsgeschwindigkeit der beiden Ansätze. Bei einer etwa siebeneinhalbfach geringeren Konzentration von 62 verkürzt sich die Halbwertszeit der Ausgangsverbindung 62 von 5 Stunden auf 8 Minuten, d.h. um das 37-fache. Da die Umlagerung wahrscheinlich aus einer monomeren lithiumorganischen Verbindung heraus erfolgt, wäre die stärkere Verdünnung ein möglicher Grund für die Beschleunigung der 1,4-Wasserstoffverschiebung.

Schon Holm ³¹⁾ hat durch seine kinetischen Untersuchungen gezeigt, daß die normalerweise tetrameren Alkylolithiumverbindungen in verdünnten THF-haltigen Lösungen schon zu einem beträchtlichen Anteil monomer vorliegen (Kapitel 2.2). Geht man von der von Holm ermittelten Dissoziationskonstante in THF von etwa $10^{-4} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ aus, so ergibt sich rechnerisch nach dem Massenwirkungsgesetz durch den Verdünnungseffekt ein gut dreifach höherer Anteil an Monomeren. Damit kommt dieser Effekt als Hauptursache nicht in Frage.

Als weitere Ursache wäre eine bessere Aktivierung durch das deuterierte THF möglich. Es ist ja bekannt, daß die C-D-Bindung fester als die C-H-Bindung ist und weniger Raum beansprucht.

Dadurch kann das deuterierte THF die lithiumorganische Verbindung etwas besser solvatisieren und damit stärker aktivieren. Zusätzlich ist im verdünnten Ansatz ein in Bezug auf 62 höher molarer Anteil an aktivierendem THF.

Auch das Schliffettreaktionsprodukt 194 (Gleichung 93), das nur im verdünnten Ansatz eine Rolle spielt, könnte durch Aktivierung der Ausgangsverbindung einen katalytischen Effekt auf die 1,4-Protonenverschiebung haben.

Wegen der großen Anzahl von Einflüssen läßt sich also hier keine eindeutige Ursache für die Beschleunigung der Umlagerung angeben.

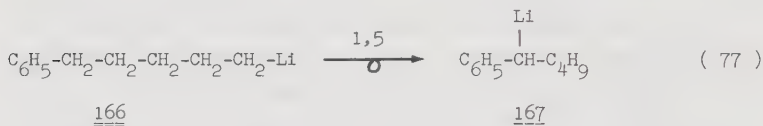
Ein anderes überraschendes Ergebnis ist das Auftreten der entsprechenden Derivate des orthometallierten Produktes 204 im zweiten Ansatz. Offenbar wird hier auch die sehr viel langsamere 1,6-Protonenverschiebung aus der ortho-Stellung nach Gleichung (98) beschleunigt, wie das Auftreten des Silylderivates 208 zeigt. Die intermolekularen Kernmetallierungen in meta- und para-Stellung spielen dagegen bei den Ansätzen mit 62 praktisch keine Rolle, weil die metallierende Ausgangsverbindung 62 wegen der intramolekularen Protonenverschiebungen schnell abreagiert hat.

6.1.4 5-Phenylpentyllithium (166)

6.1.4.1 Reaktionsbedingungen und kernresonanzspektroskopische Verfolgung

In der Literatur ist die 1,5-Wasserstoffverschiebung zwar bisher nur bei Radikalen berichtet (siehe Kapitel 4), bei unseren Versuchen mit 3-Phenylpropyllithium (44) in undeutertem THF gibt es jedoch starke Hinweise auf eine Carbanionenumlagerung nach Gleichung (77) (siehe Kapitel 6.1.2.3.4).

Nach einmaliger Ethyleneinlagerung zu 166 fand die weitere Ethyleneinlagerung zu einem beträchtlichen Teil in der Benzylstellung statt, was eine 1,5-Protonenverschiebung voraussetzt.



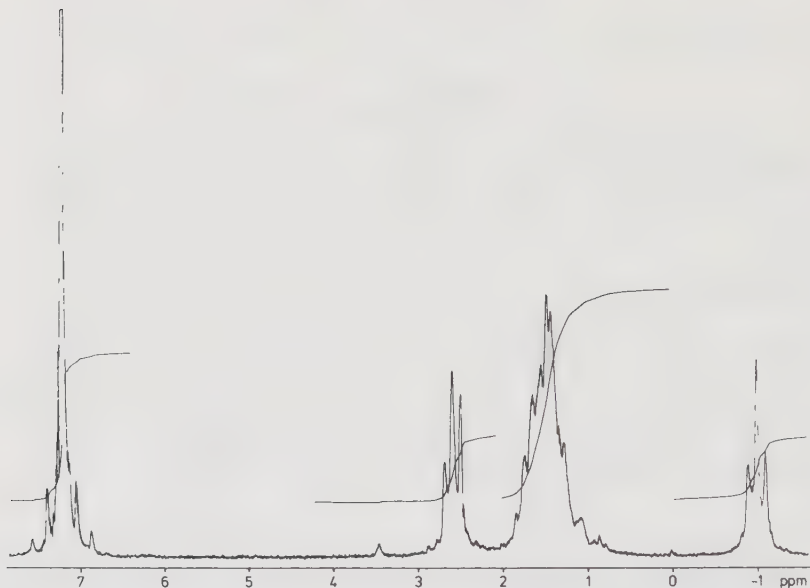
Diese Umlagerung sollte nun untersucht werden, indem man direkt von 166 ausgeht. Auch hier wurden jeweils ein Ansatz im Reaktionskolben und ein Ansatz im NMR-Röhrchen mit deuterierten Lösungsmitteln untersucht. Tabelle 22 faßt die Bedingungen und Ausbeuten der beiden Ansätze zusammen, wobei 166 analog zur Herstellung der bisherigen ω -Phenylalkyllithium-Verbindungen aus 5-Phenylpentylbromid mit Lithium hergestellt wurde.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der Bedingungen und Ausbeuten
der beiden Ansätze mit 166

	Ansatz im Reaktionskolben	Ansatz im NMR-Röhrchen
Lösungsmittel	60 ml Diethylether	600 μ l Diethylether-d ₁₀
5-Phenylpentylbromid	30g (132 mMol)	227 mg (1 mMol)
Lithium	2,1g(300 mMol)	ca.30mg (4 mMol)
Reaktionstemperatur	- 30 °C	- 30 °C
Ausbeute an <u>166</u>	83 %	95 %
Aktivierungsmittel	21,4 ml (264mMol)THF	165 μ l (2mMol) THF-d ₈
Konzentration an <u>166</u>	ca. 1,2 Mol/l	ca. 1 Mol/l
Halbwertszeit von <u>166</u>	ca. 29 Std.	ca. 29 Std.

Abbildung 16 zeigt das Kernresonanzspektrum von 166 in Diethylether-d₁₀
vor der Zugabe von THF-d₈

Abbildung 16: Kernresonanzspektrum von 5-Phenylpentyllithium
(166) in Diethylether-d₁₀



Eine Probe des Ansatzes im Reaktionskolben zeigt im NMR-Spektrum für die nicht vom Lösungsmittel verdeckten Signale die gleichen chemischen Verschiebungen. Eine Zuordnung der Signale erfolgt in Tabelle 23.

Tabelle 23: Chemische Verschiebung der NMR-Signale von

$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Li$ in Et_2O-d_{10} (Abbildung 16)

166

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskon- stante [Hz]
C_6H_5	7,25	m	-
$Ph-CH_2$	2,65	t	7,2
$C-CH_2-CH_2-CH_2-C$	1,20 - 1,93	m	-
CH_2-Li	-0,95	t	8,5

Beide Proben nehmen schon wenige Minuten nach THF-Zugabe die rote Farbe der Benzylolithiumverbindungen an. Wie aus Tabelle 22 hervorgeht, ist aber bei beiden Ansätzen nach 29 Stunden immer noch 50 % der Ausgangsverbindung 166 vorhanden. Ein Vergleich mit der Halbwertszeit von 40 Stunden beim Ansatz von 3-Phenylpropyllithium (44) unter gleichen Bedingungen, wo eine Umlagerung ausgeschlossen werden kann, gibt bereits einen Hinweis auf das mögliche Vorliegen der langsamen 1,5-Protonenverschiebung nach Gleichung (77).

Die sichtbaren Veränderungen im Kernresonanzspektrum des Ansatzes in undeuterten Lösungsmitteln bestehen neben der Abnahme des Triplets bei - 0,95 ppm und der Zunahme des Triplets einer endständigen Methylgruppe bei 0,93 ppm vor allem darin, daß durch die THF-Zersetzung (Gleichung 9) die Signale von Ethylen (Singulett bei 5,28) und vom Lithiumenolat des Acetaldehyds (Doppeldublett ⁴⁷) bei 6,84 ppm; $J_{cis} = 6$ Hz; $J_{trans} = 14$ Hz) auftreten. Die charakteristischen Signale der aromatischen Protonen einer Benzylolithiumverbindung sind hier zu keinem Zeitpunkt zu erkennen. Bei einer langsamen Um-

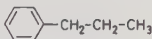
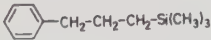
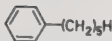
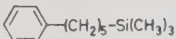
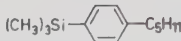
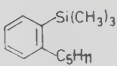
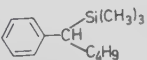
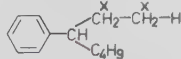
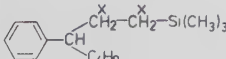
lagerung nach Gleichung (77) ist das wegen der schnellen Ethylen-einlagerung in 167 aber auch nicht zu erwarten.

Anders ist das beim Ansatz in deuterierten Lösungsmitteln, wo ja die Lösungsmittelersetzung und die Bildung von Ethylen stark verlangsamt ist ⁴⁷⁾ (vergleiche Kapitel 6.1.1.1). Tatsächlich werden die Folgereaktionen der Benzylolithiumverbindung 167 so stark verzögert, daß bereits nach einer Stunde Spuren von 167 an Hand ihrer charakteristischen Signale zu erkennen sind. Nach fünf Stunden hat die Konzentration von 167 dann mit etwa 10 % ihren Maximalwert erreicht. Von da an nimmt die Gleichgewichtskonzentration an 167 sehr langsam wieder ab und hat bei der Aufarbeitung nach 52 Stunden einen Wert von etwa 4 %. Über die Folgereaktionen wird die gaschromatographische Analyse Auskunft geben und damit auch über den Gesamtanteil der 1,5-Protonenverschiebung.

6.1.4.2 Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse

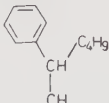
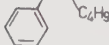
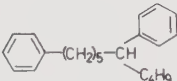
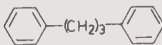
Bei den bisherigen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß man durch Silylierung der metallorganischen Ansätze die exakteste Information über die Zusammensetzung der Reaktionslösungen erhält. Deswegen wurde mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet. Zum Vergleich wurde eine Probe des Ansatzes in undeuterierten Lösungsmitteln zusätzlich hydrolysiert. In Tabelle 24 sind die Ergebnisse aus der Analyse der verschiedenen Proben zusammengefaßt.

Tabelle 24: Gaschromatographische Analyse der Ansätze
mit 5-Phenylpentyllithium (166)

Subst. Nr.	Strukturformel	Ansatz in Et ₂ O/THF				Ansatz in Et ₂ O-d ₁₀ / THF-d ₈	
		Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4		
		n. 4Tg. hydr.	n. 4Tg. silyl.	n. 11 Tg. silyl.	n. 2 Tg. silyl.		
<u>28</u>		+	0,27	0,22	0,29	0,15	a
<u>183</u>		+	-	0,06	-	0,62	
<u>124</u>		+	56,63	46,91	52,48	17,72	b
<u>221</u>		+	-	5,23	0,03	34,22	
<u>222</u>		+	-	1,83	-	1,57	
<u>223</u>		+	-	0,73	-	0,76	
<u>224</u>		-	-	0,29	-	0,38	
<u>225</u>		+	-	0,07	-	4,07	
<u>160</u> (-d ₄)		(+)	12,64	6,93	15,83	0,41	c
<u>226</u> (-d ₄)		-	-	5,76	-	4,36	

Subst. Nr.	Strukturformel		Ansatz in Et ₂ O/THF				Ansatz in Et ₂ O-d ₁₀ / THF-d ₈
			Spalte 1 n. 4 Tg. hydr.	Spalte 2 n. 4 Tg. silyl.	Spalte 3 n. 11 Tg. silyl.	Spalte 4 n. 2 Tg. silyl.	
<u>125</u>		+	11,46	6,80	13,42	-	c
<u>227</u>			-	4,98	-	-	
<u>161</u>		(+)	3,09	1,72	3,26	-	d
<u>228</u>			-	1,29	-	-	
<u>162</u>		(+)	0,05	0,04	0,11	-	
<u>126</u>		+	3,00	1,61	3,27	-	
<u>229</u>			-	1,39	-	-	
<u>163</u>		(+)	0,73	0,33	0,86	-	e
<u>230</u>			-	0,41	-	-	
<u>127</u>		+	0,60	0,31	0,86	-	
<u>231</u>			-	0,33	-	-	

Subst. Nr.	Strukturformel	Ansatz in Et ₂ O/THF			Ansatz in Et ₂ O-d ₁₀ / THF-d ₈		
		Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	Spalte 4		
		n. 4 Tg. hydr.	n. 4 Tg. silyl.	n. 11 Tg. silyl.	n. 2 Tg. silyl.		
<u>232</u>		-	-	-	2,63	f	
<u>233</u>		-	-	-	1,66		
<u>234</u>		-	-	-	0,18		
<u>168</u> (-d ₈)		(+)	0,56	0,52	0,54	25,20	g
<u>235</u>		-	-	-	2,98		
<u>236</u>		+	0,36	0,41	0,41	0,76	h
<u>237</u>		2,25	-	-	-	-	
<u>238</u>		-	3,65	0,37	0,55	-	
<u>239</u>		1,12	0,94	1,11	0,10		i
<u>240</u>		0,56	0,46	0,41	0,09		
<u>241</u>		4,03	4,10	4,11	1,10		

Subst. Nr.	Strukturformel	Ansatz in Et ₂ O/THF			Ansatz in Et ₂ O-d ₁₀ / THF-d ₈
		Spalte 1 n. 4 Tg. hydr.	Spalte 2 n. 4 Tg. silyl.	Spalte 3 n. 11 Tg. silyl.	Spalte 4 n. 2 Tg. silyl.
<u>242</u>	 Diastereo-	0,56	0,56	0,54	0,06
<u>243</u>	 mere	0,56	0,57	0,56	0,06
<u>244</u>	 (+)	1,27	1,30	1,28	0,32
<u>245</u>		0,26	0,25	0,26	0,04
Summe		100,00	100,00	100,00	99,99

- a = Produkte mit Propylbenzol als Grundgerüst
- b = Produkte mit Pentylbenzol als Grundgerüst
- c = Produkte mit Heptylbenzol als Grundgerüst
- d = Produkte mit Nonylbenzol als Grundgerüst
- e = Produkte mit Undecylbenzol als Grundgerüst
- f = zweifach silylierte Verbindungen
- g = nukleophile THF-Spaltungsprodukte
- h = Produkte aus Nebenreaktionen
- i = Produkte aus Radikalnebenreaktionen

Ein + in Klammern bedeutet, daß keine Vergleichssubstanz in reiner Form vorliegt, sondern daß die Substanz Bestandteil eines Reaktionsgemisches ist.

Ein x über einer CH₂-Gruppe bedeutet, daß diese in der vierten Spalte durch eine CD₂-Gruppe zu ersetzen ist.

Mengen unbekannter Substanzen mit identischen Retentionszeiten die Ergebnisse verfälschen.

Das Hydrolysat in Spalte 1 (Kästchen a,c,d,e und f) weist dabei die beiden selben homologen Reihen von Ethyleneinlagerungsprodukten auf, die schon beim Ansatz von 3-Phenylpropyllithium (44) in THF auftraten und die in Abbildung 10 graphisch dargestellt sind (Gleichungen (52) und (78)). Damals hatte sich gezeigt, daß das durch einmalige Ethyleneinlagerung entstandene 5-Phenylpentyllithium (166) teilweise durch 1,5-Wasserstoffverschiebung nach Gleichung (77) in das 1-Phenylpentyllithium (167) umlagert. Auch hier leiten sich von den beiden Verbindungen 166 und 167 die beiden homologen Reihen ab und machen über 88 Prozent der Reaktionsprodukte aus (siehe Tabelle 24, Spalte 1). Beide homologen Reihen haben etwa die gleiche Konzentration, was zeigt, daß die 1,5-Protonenverschiebung wiederum mit etwa gleicher Geschwindigkeit vor sich geht wie die Ethyleneinlagerung.

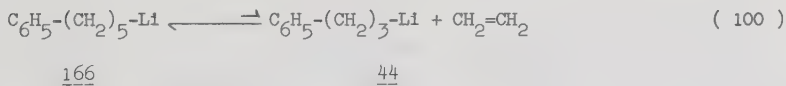
Die Ergebnisse der Silylierung (Spalte 2) erlauben aber nun auch zum ersten Mal Aussagen über den Anteil der vorliegenden Lithiumorganyle. Nach vier Tagen Reaktionszeit sind noch etwas über fünf Prozent der Ausgangsverbindung 166 (angezeigt durch die Silylverbindung 221) vorhanden. Die umgelagerte Benzylolithiumverbindung 167 lagert dagegen sofort Ethylen ein. Dadurch ist das entsprechende Silylderivat 225 praktisch nicht vorhanden und auch das Produkt der nukleophilen THF-Spaltung 172 entsteht nur in Spuren. Der Anteil des silylierten Ethyleneinlagerungsproduktes 226 ist dagegen erhöht gegenüber dem unverzweigten Produkt 227.

Auch die Kernmetallierungsprodukte (angezeigt durch die Silylderivate 222, 223 und 224) können durch die Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan erfaßt werden. Mit einer Konzentration von insgesamt nicht einmal drei Prozent spielen sie jedoch hier keine große Rolle, und das Verhältnis der drei Produkte untereinander entspricht einer reinen intermolekularen Metallierung (vergleiche z.B. Tabelle 8 und 17).

Etwa 47 Prozent der Ausgangsverbindung 166 sind jedoch innerhalb der vier Tage durch protophile Zersetzung der etherischen Lösungsmittel unter gleichzeitiger Ethylenbildung zum Kohlenwasserstoff n-Pentylbenzol (133) abreagiert.

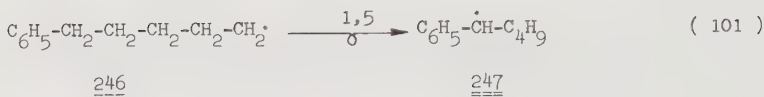
Nach 11 Tagen lassen sich bis auf eine winzige Spur der Ausgangsverbindung 170 (angezeigt durch 221), keine metallorganischen Verbindungen mehr nachweisen. Der Anteil an Pentylbenzol (124) hat sich von 46,9 Prozent auf 52,5 Prozent erhöht und die Konzentration sämtlicher Glieder der beiden homologen Reihen hat weiter zugenommen.

Erstaunlich ist das Auftreten von n-Propylbenzol (28) und dessen Lithiumderivat 3-Phenylpropyllithium (44 angezeigt durch die Silylverbindung 183). Eine entsprechende Ethylenabspaltung von 166 zu 44 nach Gleichung (100) wäre die Umkehrung der Einlagerung und ist energetisch ungünstig.

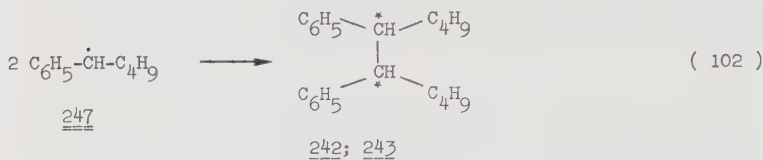


Wenn die Ethyleneinlagerung jedoch eine echte Gleichgewichtsreaktion ist, dann könnte 44 tatsächlich nach Gleichung (100) bis zur Gleichgewichtskonzentration entstehen und durch Lösungsmittelzersetzung schließlich Propylbenzol ergeben.

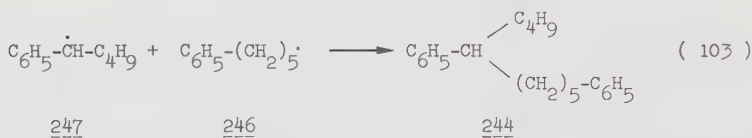
Die restlichen Substanzen, die in dem Ansatz mit undeuterten Lösungsmitteln enthalten sind, entstehen entweder bei der Synthese aus Radikalen oder sind sonstige unerwünschte Nebenprodukte. Bei den Kopplungsprodukten fällt auf, daß außer dem üblichen Kopplungsprodukt 1,10-Diphenyldecan (241) in beträchtlichem Maß auch die verzweigten Produkte 242, 243 und 244 auftreten. Hier hat vor der Kopplung die schon bekannte ^{96,} ^{97,98} radikalische 1,5-Wasserstoffverschiebung nach Gleichung (101) stattgefunden (siehe Kapitel 4).



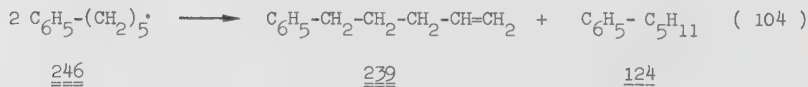
Bei der Kopplung von 2 Radikalen 247 entsteht dann das Diastereomerenpaar 242 und 243 (Gleichung 102).



Koppelt 247 jedoch mit dem Ausgangsradikal 246 dann entsteht das gemischte Kopplungsprodukt 244 (Gleichung 103).



Außerdem sind als Produkte aus Radikalreaktionen noch die beiden Disproportionierungsprodukte 239 und 240 zu finden (Gleichungen 104 und 105)



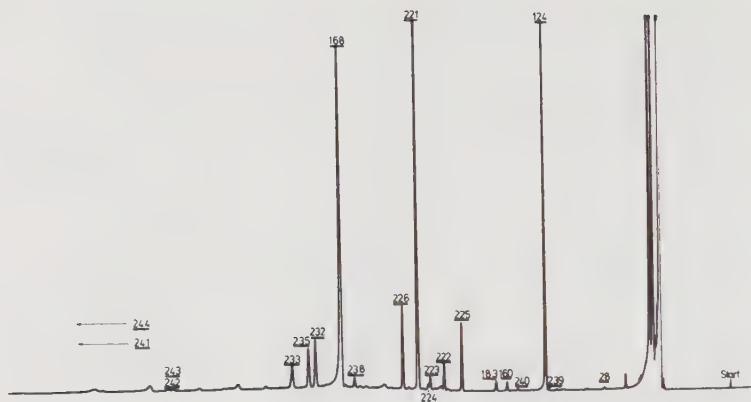
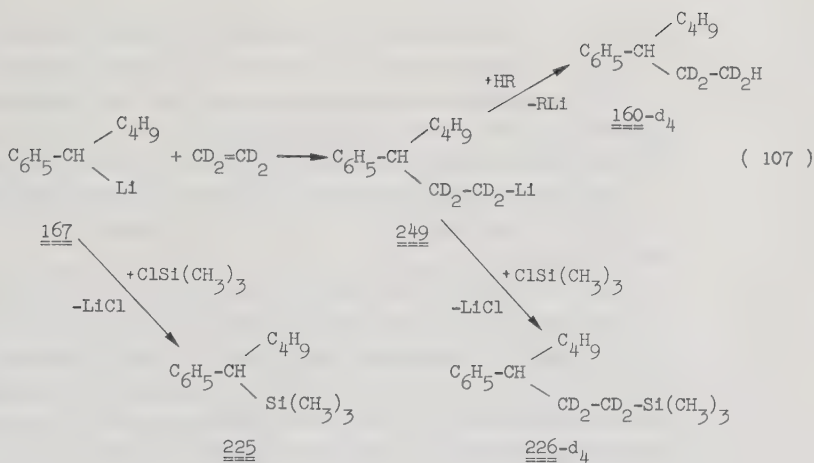


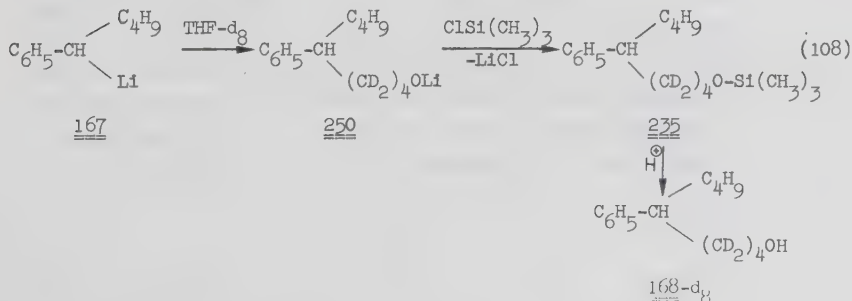
Abbildung 18: Gaschromatogramm des nach 2 Tagen und 4 Stunden silylierten Ansatzes von 166 in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}/\text{THF-d}_8$ (Kapillarsäule OV 101)

Infolge der Deuterierung der Lösungsmittel ist die Protolyse (hier Deuterolyse) der Ausgangsverbindung 166 und die Zersetzung der Lösungsmittel stark vermindert. Das zeigt sich an dem stark reduzierten Anteil von n-Pentylbenzol (124). Wegen der dadurch stark verminderten Konzentration des deuterierten Ethylens kann hier nur noch die durch die 1,5-Protonenverschiebung entstehende besonders reaktive Benzyllithiumverbindung 167 langsam Ethylen-d_4 zu 249 einlagern (Gleichung 107).



Die übrigen Glieder der beiden homologen Reihen von Ethyleneinlagerungsprodukten lassen sich nicht mehr nachweisen.

Aber auch die Ethyleneinlagerung von 167 verläuft so langsam, daß bei der Aufarbeitung noch etwa vier Prozent 167 in der Lösung vorliegen (angezeigt durch die Silylverbindung 225). Hauptfolgereaktion für die Benzylverbindung 167 ist die nukleophile Spaltung des THF-d₈ nach Gleichung (108). Während in diesem Ansatz (Tabelle 24, Spalte 4) über 28 Prozent der THF-d₈-Einlagerungsprodukte 168-d₈ und 235 vorliegen, kam die entsprechende nukleophile Spaltung im Ansatz mit undeuterten Lösungsmitteln wegen der schnellen Ethyleneinlagerung kaum zum Zuge.



Wegen der sehr viel langsameren Lösungsmittelreaktion findet man im Ansatz mit deuterierten Lösungsmitteln zusätzlich zweifach metallierte n-Pentylbenzole (angezeigt durch die Silylverbindungen 232 und 233). Ihre Struktur wurde jedoch nicht durch Vergleichssubstanz abgesichert. Die Spuren von 234 zeigen schließlich, daß zu einem sehr geringen Teil auch die Ausgangsverbindung 166 selbst in Benzylstellung metalliert wird, worauf sich anschließend Ethylen-d₄ einlagert.

Das gegenüber der Ausgangsverbindung 166 um eine Ethyleneinheit ärmere 3-Phenylpropyllithium (44, angezeigt durch die Silylverbindung 183 und das Protolyseprodukt n-Propylbenzol 28) ist hier mit insgesamt fast 0,8 Prozent stärker vertreten als im anderen Ansatz. Das bestätigt die Bildung nach Gleichung (100), da das Gleichgewicht auf Grund des geringeren Ethylengehalts in der Lösung hier etwas stärker nach rechts verschoben sein sollte.

Die übrigen Nebenprodukte entsprechen denen des anderen Ansatzes, jedoch beträgt beispielsweise die Konzentration der Kopplungsprodukte hier nur etwa ein Viertel.

6.1.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In beiden Ansätzen findet eine langsame 1,5-Protonenverschiebung zur Benzylverbindung 167 statt. Da im Ansatz mit undeuterierten Lösungsmitteln wegen der relativ schnellen Lösungsmittelreaktionen die Ethylenkonzentration sehr hoch ist, reagiert 167 sofort unter Ethyleneinlagerung weiter. Als Folgeprodukte der Umlagerung werden hier also fast ausschließlich die verzweigten Ethyleneinlagerungsprodukte gefunden. Im Ansatz mit deuterierten Lösungsmitteln zeigt sich dagegen sowohl im Kernresonanzspektrum als auch gaschromatographisch nach der Aufarbeitung, daß sich eine Gleichgewichts-

konzentration an 167 ausgebildet, die nach etwa 5 Stunden ihr Maximum mit 10 Prozent erreicht hat. Bis zur Aufarbeitung nach 2 Tagen und vier Stunden ist die Gleichgewichtskonzentration langsam auf vier Prozent abgesunken. Neben der stark reduzierten Ethyleneinlagerung findet hier als Folgereaktion vor allem die Addition des deuterierten THF's durch nukleophile Spaltung statt.

Dadurch, daß im Ansatz mit undeuterierten Lösungsmitteln die Geschwindigkeit der 1,5-Protonenverschiebung etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie die Zersetzung der Lösungsmittel und zusätzlich Ethyleneinlagerungen eine große Rolle spielen, ist hier nach vollständiger Reaktion (nach 11 Tagen, Tabelle 24, Spalte 3) nur etwa 20 Prozent der Ausgangsverbindung tatsächlich umgelagert.

Dagegen ist im Ansatz mit deuterierten Lösungsmitteln die Umlagerung eindeutig die Hauptreaktion der Ausgangsverbindung 166. Abbildung 19 zeigt, wie stark der Anteil der Nebenreaktionen bei der Umlagerung von der Deuterierung der Lösungsmittel abhängig ist.

deuterierte Lösungsmittel Reaktionszeit: 2 Tg 4 Std

Kopplung

Umlagerung	Ausgangsverbindung <u>166</u>	Nebenreaktionen
------------	----------------------------------	-----------------

undeuterierte Lösungsm. Reaktionszeit: 4 Tg

Umlagerung	<u>166</u>	Nebenreaktionen	Kopplung
------------	------------	-----------------	----------

undeuterierte Lösungsm. Reaktionszeit: 11 Tg

Umlagerung	Nebenreaktionen	Kopplung
------------	-----------------	----------

Abbildung 19: Aufteilung der Reaktionsprodukte von 5-Phenyl-pentyllithium (166) in Umlagerungsprodukte und Nebenprodukte bei deuteriertem und bei undeuteriertem $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ -Gemisch

- 6.1.5 Ansätze mit gleichzeitig mehreren Ausgangsverbindungen
- 6.1.5.1 Ansätze mit den vier Ausgangsverbindungen 2-Phenyl-
ethylolithium (60), 3-Phenylpropyllithium (44),
4-Phenylbutyllithium (62) und 5-Phenylpentyllithium(166)
- 6.1.5.1.1 Reaktionsbedingungen und kernresonanzspektroskopische
Verfolgung der Ansätze

Die bisherigen Ansätze haben gezeigt, daß die Kettenlänge n der lithiumorganischen Ausgangsverbindungen einen entscheidenden Einfluß auf die intramolekulare Protonenverschiebung von Lithiumorganylan hat. Um diesen Einfluß auf die 1, ω -Protonenverschiebungen gut vergleichen zu können, sollten die Reaktionen unter exakt den gleichen Bedingungen ablaufen. Deswegen wurden die vier bisher getrennt untersuchten Verbindungen 2-Phenylethyllithium (60), 3-Phenylpropyllithium (44), 4-Phenylbutyllithium (62) und 5-Phenylpentyllithium (166) gemeinsam aus dem äquimolaren Gemisch der vier Bromide hergestellt.

Um möglichst optimale Bedingungen für die Umlagerung zu schaffen, wurde wieder im NMR-Röhrchen mit deuterierten Lösungsmitteln gearbeitet. Es wurden zwei Proben bereitet, wobei man jeweils 2 mMol des Bromidgemisches (je 0,5 mMol) mit etwa 5 mMol Lithiumpulver in ungefähr 700 μ l deuteriertem Diethylether bei -30°C umsetzte. Dann wurden beide Proben zur Aktivierung mit 4 mMol deuteriertem THF versetzt.

Das Kernresonanzspektrum ist durch das gleichzeitige Vorliegen von vier verschiedenen lithiumorganischen Verbindungen relativ kompliziert. Beim Vergleich mit den Kernresonanzspektren der einzelnen Verbindungen zeigt sich jedoch, daß es sich um eine Addition der vier Spektren handelt. Besonders gut lassen sich die Signale von 2-Phenylethyllithium(60) erkennen, da sich die chemischen Verschiebungen der Protonen (siehe Tabelle 4) deutlich von denen der

übrigen Verbindungen (Tabellen 9, 18, 23) unterscheiden. Aus der Integration ergibt sich für den ersten Ansatz eine Ausbeute an Organo lithiumverbindungen von etwa 90 Prozent und für den zweiten sogar eine Ausbeute von 98 %.

Die erste Probe wurde nach einer Stunde mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet, die zweite erst nach fünf Tagen. Mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse läßt sich so auch etwas über den zeitlichen Ablauf der Reaktion erfahren.

6.1.5.1.2 Gaschromatographische und massenspektroskopische Ergebnisse

Die Analyse der beiden silylierten Ansätze erwies sich als sehr schwierige Aufgabe, da sich infolge der vier Ausgangsverbindungen sehr viele Reaktionsprodukte ergeben. Dadurch kommt es in mehreren Fällen selbst auf der Kapillarsäule nicht mehr zur Auftrennung aller Substanzen. Um dennoch die Konzentrationen aller Reaktionsprodukte angeben zu können, wurden die Gemische auf drei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität untersucht. Auf diese Weise erreichte man für fast alle Produkte eine saubere Trennung.

Der Fehler der einzelnen Konzentrationswerte wird durch dieses Verfahren allerdings größer. Erstens sind die für eine Kapillarsäule bestimmten Faktoren nicht ohne weiteres auf andere Säulen übertragbar, und zweitens werden hier Werte von verschiedenen Chromatogrammen miteinander verglichen.

Eine große Hilfe bei der Zuordnung der einzelnen Substanzen waren die schon analysierten Gemische, ausgehend von einer einzigen lithiumorganischen Verbindung.

Um die Werte besser miteinander vergleichen zu können, werden in diesem Ansatz jeweils die Substanzen einer Ausgangsverbindung zusammengefaßt. Das Ergebnis der Analyse ist in Tabelle 25 dargestellt (Gaschromatogramme in den Abbildungen 20 und 21).

Tabelle 25: Analyse der äquimolaren Ansätze mit 2-Phenylethyllithium (60), 3-Phenylpropyllithium (44), 4-Phenylbutyllithium (62) und 5-Phenylpentyllithium (166) in deuteriertem Diethylether nach Zugabe von THF-d₈ (Konzentrationen in Mol %)

Strukturformel	n = 2			n = 3			n = 4			n = 5		
	Subst. Nr.	n. 1Std. silyliert	n. 5Tg. silyl.	Subst. Nr.	n. 1Std. silyl.	n. 5Tg. silyl.	Subst. Nr.	n. 1Std. silyl.	n. 5Tg. silyl.	Subst. Nr.	n. 1Std. silyl.	n. 5Tg. silyl.
	—	—	—	182	—	0,17	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	236-d ₈	—	0,22	—	—	—	—	—	—
	78	2,10	6,99	28	1,81	6,15	69	1,79	4,54	124	1,81	5,88
	93	20,70	14,09	183	21,65	14,92	102	21,18	—	221	21,46	2,78
	94	—	0,51	184	—	0,55	206	—	0,54	222	—	0,73
	95	—	0,25	185	—	0,28	207	—	0,27	223	—	0,33
	96	—	0,09	186	—	1,00	208	—	0,18	224	—	0,08
	97	—	—	187	—	0,04	209	0,20	—	225	0,19	0,20

Strukturformel	n = 2			n = 3			n = 4			n = 5		
	Subst. Nr.	n. 1 Std. silyliert	n. 5Tg. silyl.	Subst. Nr.	n. 1 Std. silyl.	n. 5Tg. silyl.	Subst. Nr.	n. 1 Std. silyl.	n. 5 Tg. silyl.	Subst. Nr.	n. 1 Std. silyl.	n. 5 Tg. silyl.
	98- <u>d</u> ₄	-	0,07	46- <u>d</u> ₄	-	0,05	210	0,08	0,64	160- <u>d</u> ₄	-	0,42
	99- <u>d</u> ₄	0,09	0,49	251	0,06	0,31	103- <u>d</u> ₄	0,15	2,80	226- <u>d</u> ₄	0,14	2,64
	104	0,09	0,40	252	0,04	0,75	255	0,09	0,38	232	0,17	0,69
	105	0,09	0,20	253	-	0,38	-	-	-	233	0,08	0,36
	109	-	1,77	47- <u>d</u> ₈	-	0,64	112- <u>d</u> ₈	0,16	14,23	168- <u>d</u> ₈	0,32	9,09
	110	-	0,08	254	-	0,07	211	0,04	0,48	235	0,03	0,47
	-	-	-	-	-	-	256	-	0,59	258	-	0,38
	-	-	-	-	-	-	257	-	0,35	259	-	0,14
	113	0,30	0,07	188	0,30	0,07	214	0,27	0,10	238	0,31	0,10
nicht identifizierte Produkte	260	0,57	-	261	0,21	-	215	0,29	-	262	0,27	-

Strukturformel	n = 2			n = 3			n = 4			n = 5		
	Subst. Nr.	n.1 Std. silyl.	n. 5 Tg. silyl.	Subst. Nr.	n.1 Std. silyl.	n. 5 Tg. silyl.	Subst. Nr.	n.1 Std. silyl.	n. 5 Tg. silyl.	Subst. Nr.	n.1 Std. silyl.	n. 5 Tg. silyl.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$	—	—	—	—	—	—	<u>216</u>	0,15	—	<u>239</u>	0,15	—
 <u>217</u>	—	—	—	—	—	—	<u>217</u>	0,07	—	<u>240</u>	0,03	—
Kopplungsprodukte	—	0,64	—	—	0,64	—	—	0,64	—	—	0,64	—
Summe	—	24,58	25,01	—	24,71	25,60	—	25,11	25,10	—	25,60	24,29

Eine Identifikation durch Vergleichssubstanz erfolgte hier bei allen den Produkten, bei denen aus den bisherigen Ansätzen schon Vergleichspräparate vorlagen (Vergleiche Tabellen 6,7,13,14,16,21 und 24).

- a = Produkte aus Ethylenabspaltung
b = Produkte mit dem Grundgerüst
c = Ethyleneinlagerungsprodukte
d = zweifach silylierte Verbindungen
e = nukleophile THF-Spaltungsprodukte
f = Produkte aus Nebenreaktionen der Ausgangsverbindungen
g = Produkte aus Radikalnebenreaktionen

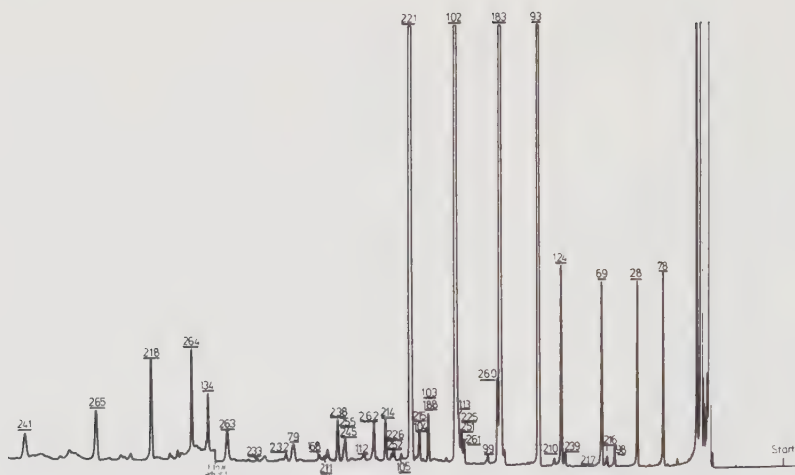


Abbildung 20: Gaschromatogramm des nach einer Stunde silylierten Ansatzes von 60, 44, 62 und 166 in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}/\text{THF-d}_8$ (Kapillarsäule OV101)

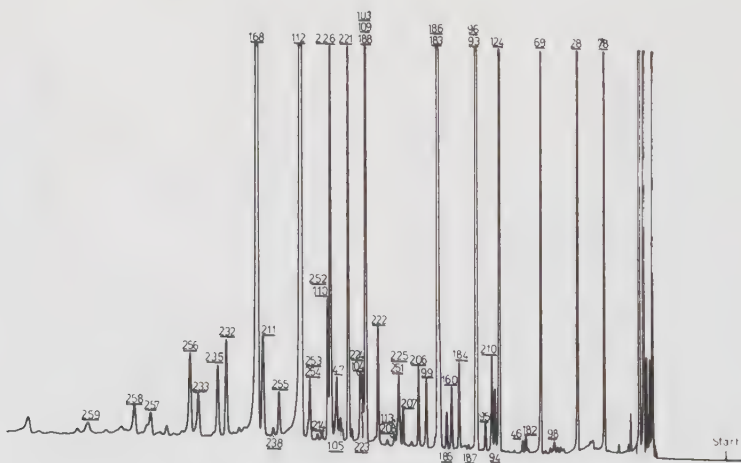


Abbildung 21: Gaschromatogramm des nach 5 Tagen silylierten Ansatzes von 60, 44, 62 und 166 in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}/\text{THF-d}_8$ (Kapillarsäule OV101)

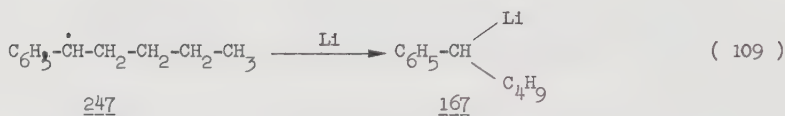
Sofort nach der Herstellung der Ausgangsverbindungen konnte deren Ausbeute kernresonanzspektroskopisch auf 90 % festgelegt werden. Eine Stunde später lagen nach Tabelle 25 immer noch 85 % Ausgangsverbindungen unverändert vor (angezeigt durch die Silylverbindungen 93, 183, 102 und 221). Die fehlenden 15 % setzen sich aus etwa 10 % Nebenprodukten und etwa 5 % Reaktionsprodukten der Ausgangsverbindungen zusammen.

Addiert man alle Produkte aus Radikalnebenreaktionen (g) und die anderen Nebenprodukte (f) wie die Schliffettreaktionsprodukte, so kommt man auf 5,5 %. Der fehlende Anteil von 4,5 % besteht wahrscheinlich aus dem radikalisch entstandenen Anteil der Kohlenwasserstoffe 78, 28, 69 und 124 (b). Damit verbleiben etwa 3 % von den insgesamt 7,5 % an Kohlenwasserstoffen, die durch Lösungszersetzung und Ummetallierung der Ausgangsverbindungen entstanden sind.

Damit sind 98 Prozent des Ansatzes erklärt, und nur die restlichen zwei Prozent an Reaktionsprodukten bestehen aus den eigentlich interessanten Metallierungs- und Umlagerungsprodukten. Davon fällt etwa ein Fünftel auf Verbindungen mit $n = 2$ und 3. Sie setzen sich aus Kernmetallierungsprodukten von 2-Phenylethyllithium (60) und 3-Phenylpropyllithium (44) (angezeigt durch die Disilylverbindungen 104, 105 und 252 in d) und den Ethyleneinlagerungsprodukten 99-d₄ und 251 in c) zusammen.

Vier Fünftel bestehen aus Verbindungen mit $n = 4$ und 5, was zeigt, daß die 1,4-Protonenverschiebung von 4-Phenylbutyllithium (62) und die 1,5-Protonenverschiebung von 5-Phenylpentyllithium (166) nach 1 Stunde unter diesen Bedingungen schon - wenn auch nur in sehr geringem Maß - stattgefunden haben. So existieren nur bei den Verbindungen mit vier und fünf Methylengruppen im Grundgerüst schon nach einer Stunde die entsprechenden Benzyllithiumverbindungen (angezeigt durch die Silylverbindungen 209 und 225 in b) und deren THF-d₈-Einlagerungsprodukte 112-d₈ und 168-d₈, und auch die Konzentration der entsprechenden Ethylen-d₄-Einlagerungsprodukte, angezeigt durch die Silylverbindungen 103-d₄ und 226-d₄ in c) ist doppelt so hoch.

Obwohl nach den bisherigen Ergebnissen zu erwarten wäre, daß die 1,4-Protonenverschiebung schneller abläuft als die 1,5-Protonenverschiebung, ist die Konzentration beider Umlagerungsprodukte einschließlich der Folgeprodukte nach einer Stunde etwa gleich und die Konzentration des THF-Einlagerungsproduktes 168-d₈ (n = 5) ist sogar doppelt so hoch wie die von 112-d₈ (n = 4). Anscheinend entsteht eine Spur des entsprechenden Umlagerungsproduktes 1-Phenyl-pentyllithium (167) schon während der Herstellung durch die schon erwähnte radikalische 1,5-Wasserstoffverschiebung nach Gleichung (101) (vergleiche Kapitel 6.1.4), indem sich das Benzylradikal 247 mit Lithium zu 167 umsetzt (Gleichung 109).



Da zu Beginn der Reaktion noch kein deuteriertes Ethylen vorhanden ist, kann 167 nur mit THF-d₈ zu 168-d₈ abreagieren.

Eine Besonderheit tritt durch den gemeinsamen Ansatz von vier Bromiden bei den Kopplungsprodukten auf. Da hier vier verschiedene Radikale miteinander koppeln können, liegen im Ansatz sieben verschiedene Kopplungsprodukte und zwar etwa in dem statistisch zu erwartenden Verhältnis vor:

$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>79</u>	0.20 %	2+2
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_5-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>263</u>	0.28 %	2+3
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>134</u>	0.48 %	2+4/3+3
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_7-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>264</u>	0.62 %	2+5/3+4
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_8-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>218</u>	0.56 %	3+5/4+4
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_9-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>265</u>	0.27 %	4+5
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}_6\text{H}_5$	<u>241</u>	0.14 %	5+5

Teilt man die Summe aller Kopplungsprodukte in vier gleiche Teile, dann bekommt man für jede Ausgangsverbindung einen durchschnittlichen Anteil an Kopplungsprodukten von 0,64 %. Dieser Wert wurde in Tabelle 25 eingesetzt.

Über die Struktur der in diesem Ansatz als homologe Reihe vorliegenden Verbindungen 260, 261, 215 und 262 kann noch keine Aussage gemacht werden. Nach den Massenspektren scheint es sich jedoch hier um Ether zu handeln.

Völlig andere Verhältnisse liegen bei dem erst nach 5 Tagen silylierten Ansatz vor. Während nämlich mehr als die Hälfte der Ausgangsverbindungen 2-Phenylethyllithium (60) und 3-Phenylpropyllithium (44) - angezeigt durch die Silylverbindungen 93 und 183 - unverändert vorliegen, hat das 4-Phenylbutyllithium (62) völlig abreagiert und vom 5-Phenylpentyllithium (166, angezeigt durch die Silylverbindung 221) existieren nach 5 Tagen nur noch 2,8 %.

Hauptprodukte sind bei n gleich 4 und 5 die nukleophilen THF-d₈-Spaltungsprodukte 112-d₈ (14,2 %) und 168-d₈ (9,1 %) der umgelagerten Benzylolithiumverbindungen 63 und 167. Dabei zeigt sich, daß hier ebenso wie bei den Einzelansätzen (Kapitel 6.1.3 und 6.1.4) die 1,5-Protonenverschiebung von 166 langsamer als die 1,4-Protonenverschiebung von 62 ist.

Weitere Folgeprodukte dieser beiden Umlagerungen sind die Silyl-ether der THF-Spaltungsprodukte (e in Tabelle 25, 211 und 235) und die Ethylen-d₄-Einlagerungsprodukte (c in Tabelle 25), deren Entstehung schon in früheren Ansätzen eingehend behandelt wurde. Außerdem liegt hier ein Teil der THF-Einlagerungsprodukte in metallierter Form vor (angezeigt durch die Silylverbindungen 256 - 259 in e).

Das Umlagerungsprodukt selbst ist zum Zeitpunkt der Aufarbeitung nur bei der noch ablaufenden 1,5-Protonenverschiebung vorhanden, da Benzylolithiumverbindungen in etherischen Lösungsmitteln erfahrungsgemäß schnelle Folgereaktionen eingehen.

Die durch Lösungsmittelzersetzung oder Ummetallierung entstandenen Kohlenwasserstoffe machen je nach Ausgangsverbindung zwischen 4,5 % und 7,0 % aus. Dabei ist der Anteil bei den umlagerungsfähigen Ausgangsverbindungen mit vier und fünf Methylengruppen natürlich geringer.

Erwartungsgemäß liegen von allen Grundkohlenwasserstoffen auch Metallierungsprodukte vor. Wie in den bisherigen Ansätzen auch, findet man die kernmetallierten Produkte in Form ihrer Silylderivate (b in Tabelle 25), während die in Benzylstellung metallierten Verbindungen in Form der schon erwähnten Folgeprodukte auftreten. Der Anteil an meta- und para-metallierten Grundkohlenwasserstoffen beträgt dabei jeweils knapp ein Prozent mit dem bekannten m/p-Verhältnis von 2/1.

Der Anteil der reinen Metallierung in Benzylstellung läßt sich wohl am besten bei den Verbindungen mit drei Methylengruppen abschätzen. Bei der Addition aller Folgeprodukte dieser Metallierung (46-d₄, 251, 47-d₈ und 254) ergibt sich hier ein Anteil von 1,1%. Der Anteil beim Ethylbenzol (Verbindungen 98-d₄, 99-d₄, 109 u. 110) ist dagegen wegen der geringeren Abschirmung der Benzylstellung mit 2,4 % etwa doppelt so hoch (in Analogie zu Tabelle 17). Bei den Verbindungen mit vier und fünf Methylengruppen kann man für die Metallierung in Benzylstellung auch etwa mit einem Anteil von einem Prozent rechnen, wegen des sehr hohen Anteils an Protonenverschiebung, der zu den gleichen Produkten führt, läßt sich der tatsächliche Anteil nicht feststellen.

Auch bei den ortho-metallierten Produkten ergeben sich in Abhängigkeit von der Kettenlänge n Abweichungen, die sich mit intramolekularen Protonenverschiebungen gut erklären lassen.

Schon bei den bisherigen Ansätzen hatte sich gezeigt, daß beim 3-Phenylpropyllithium(44) und beim 4-Phenylbutyllithium(62) ein im Vergleich zur intermolekularen Metallierung erhöhter Anteil an ortho-metallierten Produkten (angezeigt durch die Silylverbindungen 186 und 208) auftritt, der für eine 1,5 bzw. 1,6-Protonenverschiebung des ortho-Wasserstoffs spricht. Das bestätigt die Befunde der Einzelansätze, wobei hier auch ein direkter Vergleich (siehe Zusammenfassung) gezogen werden kann. Die Konzentrationen an orthometallierten Ethyl- und Pentylbenzol (angezeigt durch die Silylverbindungen 96 und 224) machen dagegen weniger als die Hälfte der entsprechenden para-Produkte aus und liegen damit in dem für intermolekulare Metallierungen zu erwartenden Bereich (siehe Tabelle 29 in der Zusammenfassung).

Auch bei diesem Ansatz zeigt es sich wieder, daß die Metallierung der Ausgangsverbindungen selbst eine gewisse Rolle spielt. Die Neigung zur Bildung der dimetallierten Produkte (angezeigt durch die Disilylverbindungen in d) scheint dabei mit der Kettenlänge und damit mit dem Abstand der C-Li-Bindung vom aromatischen Kern zuzunehmen. Dieser Effekt wird durch die Abnahme der Ausgangsverbindungen wegen der Umlagerung bei 166 und besonders bei 62 wieder kompensiert. Außerdem treten in diesem Ansatz mit dem Silylderivat 182 und dem nukleophilen THF-d₈-Spaltungsprodukt 236-d₈ wieder Derivate vom Benzylolithium (insgesamt 0,4 %) auf, das nur durch Ethylenabspaltung aus dem 3-Phenylpropyllithium (44) (vergleiche Gleichung 89 im Kapitel 6.1.2.3.3) entstehen kann. Da in dem nach einer Stunde aufgearbeiteten Ansatz diese Produkte nicht enthalten sind, ist eine radikalische Ethylenabspaltung ausgeschlossen. Bemerkenswert ist dabei auch, daß sich das abgespaltene undeuterte Ethylen - wie massenspektroskopisch festgestellt wurde - besonders in das 1-Phenylethyllithium (61) einlagert. Die Verbindung 99 liegt nämlich zu 8 % und 98 liegt sogar zu 35 % in der undeuterten Form vor. Allerdings scheint auch ein geringer Teil von 103 undeutert vorzuliegen. Möglicherweise ist die Benzylolithiumverbindung 61 katalytisch an der Abspaltung von Ethylen aus 44 beteiligt.

Den im Kapitel 6.1.4.2 aufgetretenen Hinweisen auf eine entsprechende Ethylenabspaltung aus dem 5-Phenylpentyllithium (166) (Gleichung 100) kann hier nicht nachgegangen werden, da das entstehende 3-Phenylpropyllithium (44) in diesem Ansatz schon als Ausgangsverbindung vorliegt.

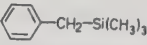
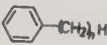
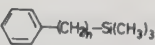
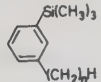
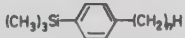
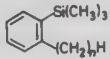
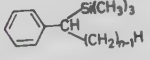
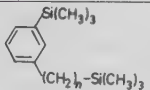
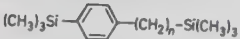
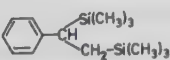
Radikalreaktionen spielen bei diesem Ansatz praktisch keine Rolle, da die Ausbeute an Ausgangsverbindungen nach dem Kernresonanzspektrum bei etwa 98 % lag.

6.1.5.2 Ansatz mit den beiden Ausgangsverbindungen 2-Phenylethyllithium (60) und 3-Phenylpropyllithium (44)

Nach den bisherigen Ergebnissen sieht es so aus, als ob bei 44 eine sehr langsame 1,5-Protonenverschiebung eines Arylwasserstoffs unter Bildung des orthometallierten Produktes 190 erfolgen kann (Gleichung 87 im Kapitel 6.1.2.3), während die entsprechende 1,4-Protonenverschiebung bei 60 nicht stattfindet. Um dies unter absolut gleichen Reaktionsbedingungen zu überprüfen, wurden im NMR-Röhrchen 60 und 44 gemeinsam in deuteriertem Diethylether angesetzt und mit TMEDA aktiviert.

Das Kernresonanzspektrum zeigt eine Überlagerung der beiden Einzelspektren (chemische Verschiebungen in Tabelle 4 und 9) mit einer Konzentration von jeweils etwa 45 %. Durch die Aktivierung mit TMEDA sollte es möglich sein, schon bei der Aufarbeitung nach einem Tag den Fortschritt der 1,5-Protonenverschiebung erkennen zu können. Allerdings zeigen die bisherigen Ergebnisse, daß die intermolekularen Metallierungen dadurch in noch stärkerem Maße beschleunigt werden. In Tabelle 26 erfolgt die Analyse des nach einem Tag silylierten Ansatzes. Dabei sind die Substanzen wieder den jeweiligen Ausgangsverbindungen zugeordnet. Dieneu verschiedenen Ethyleneinlagerungsprodukte und die Schliffettreaktionsprodukte sind allerdings nicht berücksichtigt, da ihr Anteil insgesamt weniger als ein Prozent ausmacht.

Tabelle 26: Analyse des silylierten Ansatzes von 2-Phenylethyllithium (60) und 3-Phenylpropyllithium (44) in Diethylether-d₁₀ mit einem molaren Zusatz von TMEDA

Strukturformel	n = 2		n = 3		
	Subst. Nr.	Mol %	Subst. Nr.	Mol %	
	—	—	<u>182</u>	0,07	a
	<u>78</u>	27,40	<u>28</u>	25,12	b
	<u>93</u>	11,63	<u>183</u>	11,61	
	<u>94</u>	1,82	<u>184</u>	2,49	
	<u>95</u>	0,88	<u>185</u>	1,14	
	<u>96</u>	0,61	<u>186</u>	3,03	
	<u>97</u>	1,68	<u>187</u>	1,16	c
	<u>104</u>	0,25	<u>252</u>	0,30	
	<u>105</u>	0,12	<u>253</u>	0,15	
	<u>106</u>	0,61	—	—	
Summe		45,00		45,00	
monomere Disproportionierungsprodukte	—	—		1,02	d
erfaßbare Kopplungsprodukte		1,20		1,38	
errechneter Anteil der gaschromatographisch nicht erfaßbaren Prod.		1,90		0,79	
radikalischer Anteil an	<u>78</u>	1,90	<u>28</u>	1,81	
Gesamtsumme		50,00		50,00	

- a = Produkt aus Ethylenabspaltung
- b = Produkte mit dem Grundgerüst
- c = zweifach silylierte Verbindungen
- d = Produkte aus Radikalnebenreaktionen (vergl. Tabelle 28)

Eine Identifikation durch Vergleichssubstanz erfolgte bei allen Produkten die bereits in den bisherigen Ansätzen identifiziert worden waren.

Von den Ausgangsverbindungen lag zum Zeitpunkt der Aufarbeitung noch knapp ein Viertel vor (angezeigt durch die Silylverbindungen 93 und 183), der Rest ist Reaktionen eingegangen.

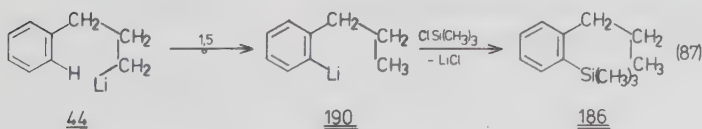
Etwa drei Viertel der Reaktionsprodukte bestehen aus den Kohlenwasserstoffen Ethylbenzol (78) und Propylbenzol (28), wobei der sehr geringe Deuterierungsgehalt anzeigt, daß bei der Entstehung die Metallierung deutlich den Vorrang hat vor der Zersetzung des deuterierten Diethylethers. Sämtliche anderen Reaktionsprodukte sind dann auch metallierte Produkte, die sich von den Kohlenwasserstoffen 78 und 28 oder von den Ausgangsverbindungen ableiten. Dabei werden die Befunde aus anderen Ansätzen bestätigt, daß Ethylbenzol wegen der geringeren sterischen Abschirmung leichter in Benzylstellung metalliert wird, während Propylbenzol einen etwas höheren Anteil an Kernmetallisierungsprodukten hat.

Tabelle 27 zeigt die Verhältnisse der Metallierungsprodukte untereinander, wie sie sich aus den Konzentrationen der Silylderivate ergeben. Dabei sind die Konzentration der para-metallierten Produkte gleich 1,0 gesetzt.

Tabelle 27: Konzentrationsverhältnisse der monometallierten Produkte aus Tabelle 26

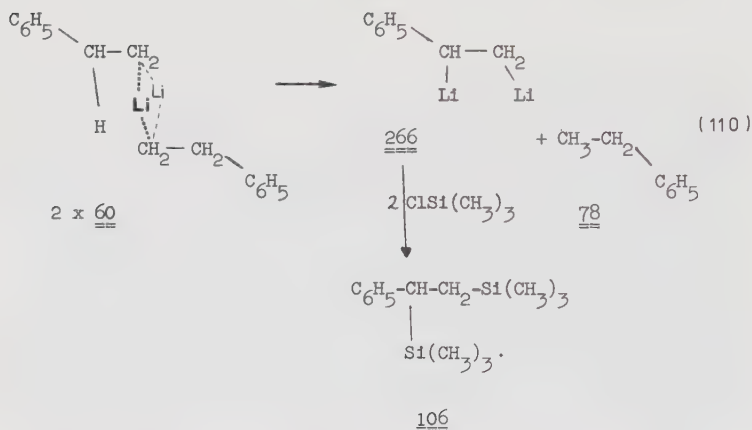
Stellung der Metallierung	ortho	meta	para	benzyl
im Ethylbenzol (<u>78</u>)	0,7	2,1	1,0	1,9
im Propylbenzol (<u>28</u>)	2,7	2,2	1,0	1,0

Das m/p-Verhältnis entspricht mit etwa 2,1 ebenso den Erwartungen für eine intermolekulare Metallierung wie die Werte für die Metallierung in Benzylstellung (vergleiche Tabellen 8 und 17). Bei den ortho-Metallierungsprodukten macht sich jedoch auch hier wieder ganz deutlich der Unterschied zwischen den beiden Ausgangsprodukten bemerkbar. Während das o/p-Verhältnis von 0,7 mit einer intermolekularen Metallierung von Ethylbenzol erklärt werden kann (vergleiche Tabelle 17), steht das entsprechende Verhältnis von 2,7 beim Propylbenzol - bei dem die ortho-Stellung sterisch eher stärker abgeschrmt ist - nicht mehr mit einer solchen Metallierung in Einklang. Zur Erklärung muß man hier eine intramolekulare Um-metallierung unter 1,5-Wasserstoffverschiebung nach Gleichung (87) annehmen.



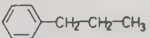
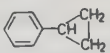
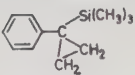
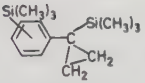
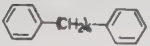
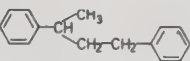
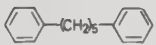
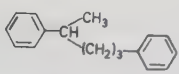
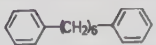
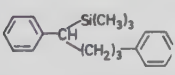
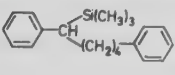
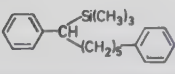
Neben den monometallierten Produkten entstehen in sehr viel geringerem Ausmaß auch dimetallierte Produkte durch eine Metallierung der Ausgangsprodukte.

Während die kernmetallierten Produkte (angezeigt durch die Disilylverbindungen 104, 105, 252 und 253) bei allen Ausgangsverbindungen auftreten, ist das in Benzylstellung metallierte 266 hier in ungewöhnlich hoher Konzentration enthalten (angezeigt durch die Disilylverbindung 106). Möglicherweise erfolgt bei 60 wegen der günstigen sterischen Verhältnisse eine Ummetallierung innerhalb der dimeren Aggregate (Gleichung 110).



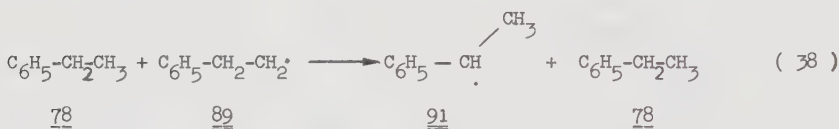
Die Produkte aus Radikalnebenreaktionen sind in Tabelle 28 noch einmal aufgeschlüsselt.

Tabelle 28: Analyse der radikalisch entstandenen Produkte und deren Folgeprodukte aus Tabelle 26

Strukturformel	Substanz-Nr.	Mol %	
	<u>28</u>	1,02	a
	<u>129</u>	0,21	
	<u>189</u>	0,69	
	<u>267</u>	0,12	
	<u>79</u>	0,40	b
	<u>87</u>	0,10	
	<u>263</u>	0,61	
	<u>268</u>	0,10	
	<u>134</u>	0,58	
	<u>269</u>	0,20	
	<u>270</u>	0,29	
	<u>271</u>	0,30	
Zwischensumme		4,62	
errechneter Anteil der gaschromatographisch nicht erfaßten Produkte		2,69	c
gleichzeitig entstehender Anteil an Ethylbenzol und Propylbenzol	<u>78</u> + <u>28</u>	2,69	d
Summe der Radikalnebenprodukte		10,00	

- a = nicht polymerisierte Disproportionierungsprodukte und deren Folgeprodukte
- b = identifizierbare Kopplungsprodukte und deren Folgeprodukte
- c = errechneter Anteil an Polymeren und trimeren Kopplungsprodukten
- d = Anteil an gleichzeitig mit c entstehenden Kohlenwasserstoffen

Bei der radikalischen Kopplung sind hier außer den zu erwartenden Produkten 79, 263 und 134 auch die verzweigten Produkte 87 und 268 entstanden. Die teilweise Umradikalisierung von 89 zum Benzylradikal 91 war ja schon bei den Ansätzen aus Tabelle 6 festgestellt worden. (Gleichung 38).



Von den drei Hauptkopplungsprodukten wurden auch die in Benzylstellung metallierten Produkte gefunden (angezeigt durch die Silylverbindungen 269, 270 und 271). Ein Drittel der Kopplungsprodukte scheint jeweils in metallierter Form vorzuliegen.

Schwierig ist es jedoch, Angaben über den Anteil der Disproportionierung zu machen. Offensichtlich polymerisiert bei Anwesenheit von TMEDA nicht nur das Styrol sondern auch das Allylbenzol vollständig. Nur das Cyclopropylbenzol (129) ist dazu nicht in der Lage und tritt hier hauptsächlich in metallierter Form (angezeigt durch die Silylverbindungen 189 und 267) auf. Da nach Gleichung (54) bei der Entstehung von 129 ebensoviel Propylbenzol entsteht, wurde dies in Tabelle 28 berücksichtigt.

Nach dem Kernresonanzspektrum machen die Ausgangsverbindungen jeweils etwa 45 % aus, so daß man mit 10 % Radikalnebenprodukten rechnen muß.

Insgesamt konnten jedoch nur 4,6 % an Radikalnebenprodukten gefunden werden. Zum einen wird sich der fehlende Teil aus den Polymeren der bei der Disproportionierung entstehenden Olefine (Gleichungen 18 und 40) und den für die Gaschromatographie zu hochflüchtigen trimeren Produkten (Gleichungen 37 und 71) zusammensetzen. Zum anderen Teil entstehen bei diesen Reaktionen ja ebenfalls die Kohlenwasserstoffe 28 und 78.

6.1.6 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Ansätzen mit
 ω - Phenyl-alkyllithiumverbindungen

Aus allen bisherigen Ansätzen ergibt sich als Fazit, daß Alkyl-
lithiumverbindungen bei Aktivierung mit THF eine 1,4- oder eine
1,5- Wasserstoffverschiebung über eine Kohlenwasserstoffkette
eingehen, wenn dabei eine thermodynamisch stabilere Benzyl-
lithiumverbindung entstehen kann. Dabei läuft die 1,4-Protonenverschiebung
offensichtlich sehr viel schneller ab, wie aus der unterschiedlichen
Abnahme des jeweiligen carbanionischen Methylentriplett der Aus-
gangsverbindungen hervorgeht (siehe Abbildung 22).

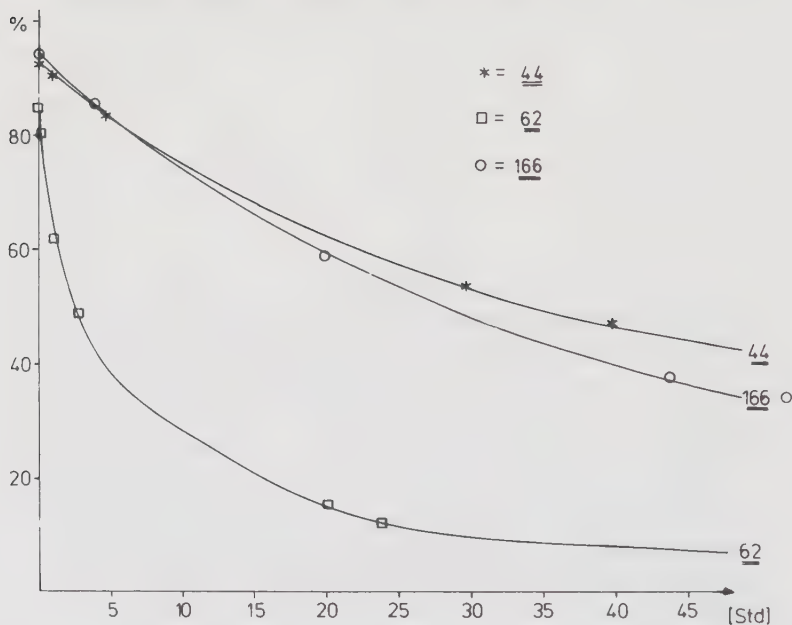


Abbildung 22: Kernresonanzspektroskopisch verfolgte zeitliche Ab-
nahme der Ausgangsverbindungen 3-Phenylpropyllithium
(44), 4-Phenylbutyllithium (62) und 5-Phenylpentyl-
lithium (166) jeweils nach THF-Zugabe

Dabei erfolgt die Abnahme von 3-Phenylpropyllithium (44) praktisch ausschließlich durch intermolekulare Reaktionen, jede schnellere zeitliche Abnahme erklärt sich durch eine intramolekulare Protonenverschiebung. Leider war die direkte kernresonanzspektroskopische Verfolgung der Umlagerung nur im Fall der relativ schnellen 1,4-Protonenverschiebung von 62 einigermaßen möglich, da die entstehenden Benzylolithiumverbindungen in etherischen Lösungsmitteln schnelle Folgereaktionen unter Einschlebung von Ethylen eingehen. Durch Verwendung von deuterierten Lösungsmitteln läßt sich diese Reaktion zwar stark zurückdrängen, es bleibt jedoch die langsame nukleophile Spaltung von THF als Folgereaktion.

Um diese Folgereaktionen und andere Nebenreaktionen aufklären zu können, wurde meist mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet und eine gründliche gaschromatographische Analyse vorgenommen. So ließen sich auch die verschiedenen Kernmetallierungsprodukte erfassen. Setzt man nun die durch intermolekulare Metallierung entstandenen Kernmetallierungsprodukte mit den Benzylolithiumverbindungen und deren Folgeprodukten in Beziehung, so erhält man eine gute interne Vergleichsmöglichkeit. Metallierung in Benzylstellung erfolgt an n-Alkylbenzolen (wenn Alkyl > Ethyl) bei konstanten Bedingungen in einem festen Verhältnis zu den Kernmetallierungsprodukten, so daß ein deutlich höherer Anteil an Benzylverbindungen eine zusätzliche intramolekulare Reaktion anzeigt. Allerdings muß man bei Langzeitanalysen berücksichtigen, daß der Anteil an Kernmetallierungsprodukten durch Protolyse langsam abnimmt, während die Konzentration der aus den Benzylolithiumverbindungen entstandenen Folgeprodukte konstant bleibt. Auch in Tabelle 29 läßt sich dieser Effekt wieder erkennen, da hier von der Ausgangsverbindung 2-Phenylethyllithium (60) sowohl der Kurzzeit- (1. Wert), als auch der Langzeitanalyse (2. Wert) ausgewertet wurde.

Tabelle 29 zeigt in einem Überblick die Konzentrationsverhältnisse bei allen verwendeten Ausgangsverbindungen.

Dabei wird in der Tabelle zwischen den Ansätzen mit einer Ausgangssubstanz und den äquimolaren Ansätzen aus Kapitel 6.1.5 unterschieden. Um Vergleiche ziehen zu können, ist jeweils die Konzentration des para-metallierten Produktes gleich 1,0 gesetzt.

Tabelle 29: Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen mono-metallierten Produkte in Abhängigkeit von der Kettenlänge n der Ausgangsverbindungen

	n	Mit THF aktiviert		Mit TMEDA aktiviert	
		Eine Ausgangssubstanz	Mehrere Ausgangssubst.	Eine Ausgangssubstanz	Mehrere Ausgangssubst.
para	2-5	1,0	1,0	1,0	1,0
meta	2	2,2/2,1	2,0	2,1	2,2
	3	-	2,0	2,1	2,1
	4	2,0	2,0		
	5	2,1	2,2		
ortho	2	0,3/0,4	0,4	0,5	0,7
	3	-	3,6	1,3	2,7
	4	6,3	0,7		
	5	0,4	0,2		
benzyl	2	3,8/8,3	9,6	2,2	1,9
	3	-	4,0	1,2	1,0
	4	752,4	70,7		
	5	48,7	40,4		

Bei der Auswertung muß zwischen den mit THF und den mit TMEDA aktivierten Ansätzen unterschieden werden. Die bisherigen Untersuchungen

Bei Aktivierung mit TMEDA ist das benzyl/para-Verhältnis beim 3-Phenylpropyllithium (44) nur noch etwa 1 und beim 2-Phenylethyllithium (60) etwa 2.

Außer bei den benzylmetallierten Produkten gibt es auch bei den orthometallierten Produkten in Abhängigkeit von der Kettenlänge n Abweichungen von den bei intermolekularer Metallierung zu erwartenden Werten. Aus der Literatur ⁸⁵⁾ (vergleiche Kapitel 3.4 Tabelle 2) ist bekannt, daß bei Metallierung von Ethylbenzol mit BuLi/TMEDA ein o/p-Verhältnis von 0,5 entsteht. Bei der Metallierung von Cumol ⁸⁵⁾, bei dem sowohl aus sterischen wie induktiven Gründen die Metallierung in ortho-Stellung etwas ungünstiger sein sollte, ergibt sich bei sonst gleichen Metallierungsbedingungen ein o/p-Verhältnis von nur 0,3 (Tabelle 2).

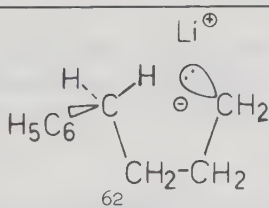
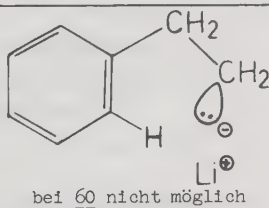
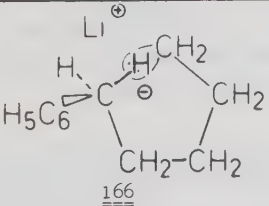
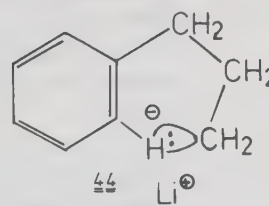
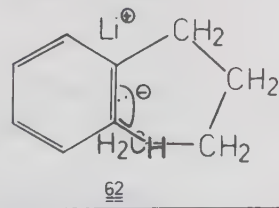
Bei reiner Metallierung der n-Alkylbenzole aus unseren Ansätzen wäre also bei Aktivierung mit TMEDA eine Verhältniszahl zwischen 0,5 und 0,3 zu erwarten. Bei Aktivierung mit THF wäre die entsprechende Verhältniszahl bei intermolekularer Metallierung nach unseren Ergebnissen etwa 0,4 oder darunter.

Tatsächlich ergeben sich bei den Ausgangssubstanzen 2-Phenylethyllithium (60) und 5-Phenylpentyllithium (166) etwa diese Werte. Bei einer Kettenlänge von 3 oder 4 zeigt die Tabelle 29 jedoch für die ortho-metallierten Verbindungen einen deutlich höheren Anteil, der mit einer 1,5 oder 1,6-Wasserstoffverschiebung unter Bildung der entsprechenden ortho-Arylverbindung erklärt werden kann. Wegen der im Vergleich zur Benzyllithiumverbindung sehr viel geringeren thermodynamischen Stabilität der Aryllithiumverbindung sind diese Umlagerungen jedoch so langsam, daß sie nur als Nebenreaktion auftreten.

Um zu klären, warum bei einer 1, ω -Protonenumlagerung die Verschiebung über vier Methylengruppen optimal ist, während für die Verschiebung des arylischen ortho-Protons fünf dazwischenliegende

Kohlenstoffe nötig sind, sind die in Frage kommenden Verbindungen in Tabelle 30 mit den entsprechenden Bindungsabständen ¹¹⁹⁾ und -winkeln aufgezeichnet.

Tabelle 30: Überblick über die möglichen intramolekularen Protonenverschiebungen an ω -Phenylalkyllithiumverbindungen (Es sind jeweils die für die Verschiebung nötigen Konfigurationen aufgezeichnet.)

	Verschiebung des Benzyl-Protons	Verschiebung des ortho-Protons
1,4-Verschiebung		 bei 60 nicht möglich
1,5-Verschiebung		
1,6-Verschiebung		

Man kann erkennen, daß die Annäherung der carbanionischen Methylen-
gruppe an das benzyliche Proton bei 62 über vier Kohlenstoffe erfolgen
kann, während wegen der 120° Winkel an den aromatischen sp^2 -Kohlenstoffen
für die Verschiebung des ortho-Protons bei 60 vier dazwischenliegende
Kohlenstoffe nicht ausreichen.

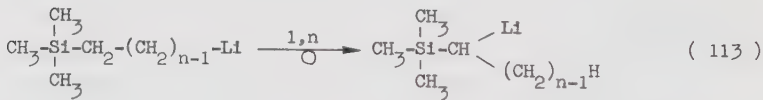
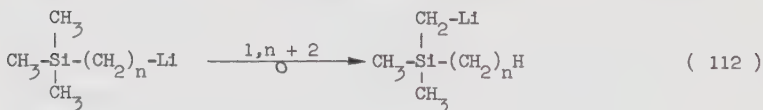
6.2 ω - Trimethylsilyl-alkyllithiumverbindungen

6.2.1 Allgemeines

Bisher sind zur Untersuchung der 1, ω -Protonenverschiebung alle Parameter der allgemeinen Gleichung (25) in Kapitel 5 variiert worden bis auf die carbanionenstabilisierenden Gruppen R. Deswegen wurde in der von mir betreuten Zulassungsarbeit von M. Eckers¹²⁰⁾ eine zu den Phenyl-Verbindungen analoge Reihe von ω -Trimethylsilyl-alkylverbindungen untersucht.

Schon in Kapitel 3.4 wurde auf den stabilisierenden Effekt der Trimethylsilylgruppe eingegangen. Es gibt mehrere Hinweise darauf^{121, 122)}, daß die Stabilisierung mit der einer Phenylgruppe vergleichbar ist.

In Bezug auf die Protonenverschiebung gibt es hier jedoch einen wichtigen Unterschied. Wie die Gleichungen (112) und (113) zeigen, gibt es bei diesen Verbindungen nämlich prinzipiell zwei Möglichkeiten für die 1, ω -Protonenverschiebung.

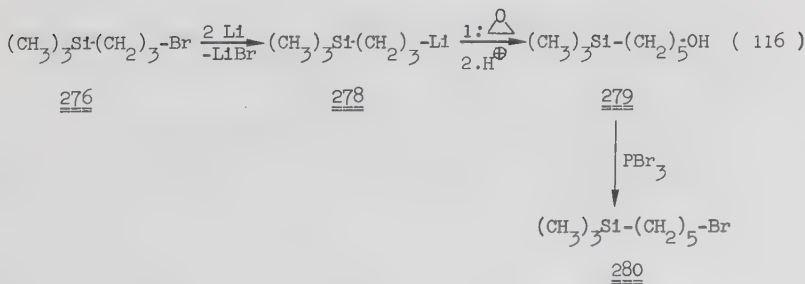
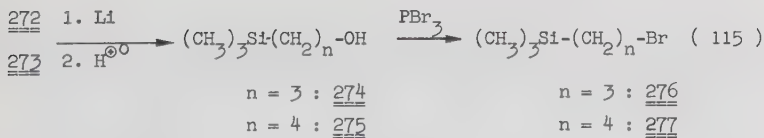
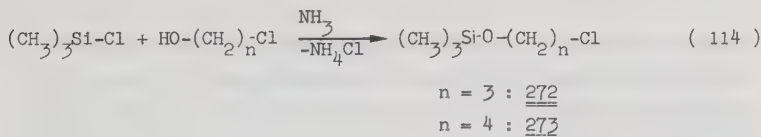


Die bei einer Reaktion nach Gleichung (113) entstehende 1-Trimethylsilylalkyllithium-Verbindung ist dabei voraussichtlich durch die destabilisierende Wirkung der Alkylgruppe energetisch weniger stabil

als die Silylmethylithium-Verbindung in Gleichung (112).
Das zeigt sich schon darin, daß auch die intermolekulare Metallierung praktisch ausschließlich an den Methylgruppen der Silylverbindungen erfolgt.

Auch in dieser Verbindungsreihe wurde die Kettenlänge wieder variiert, indem die Ausgangsverbindung mit n gleich 3, 4 und 5 eingesetzt wurde. Das entsprechende 2-Trimethylsilylethyllithium konnte dagegen nicht untersucht werden, weil das Ausgangsbromid nicht stabil ist ¹²³⁾.

Die übrigen Verbindungen konnten jedoch über die Bromide 276, 277 und 280 hergestellt werden, deren Synthese ^{124, 125)} in den folgenden Gleichungen (114-116) beschrieben wird.

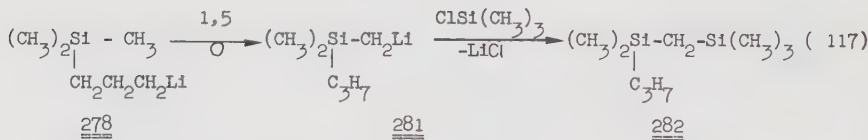


Die jeweiligen lithiumorganischen Verbindungen wurden dann aus diesen Bromiden im NMR-Röhrchen mit Lithium in deuterierten Lösungsmitteln hergestellt, wobei die Ausbeuten zwischen 80 % und 90 % lagen. Da die Einzelheiten in der Zulassungsarbeit ¹²⁰⁾ ausführlich berichtet werden, möchte ich im Folgenden nur auf entscheidende Zusammenhänge eingehen.

6.2.2 Ergebnisse

Schon ohne Zugabe eines aktivierenden Lösungsmittels zeigten sich bei der kernresonanzspektroskopischen Beobachtung des Ansatzes von 3-Trimethylsilyl-propyllithium (278) in deuteriertem Diethylether langsame Veränderungen. Es entstand ein neues Singulett bei -2,24 unter Abnahme des carbanionischen Methylentriplets bei -0,83 ppm ($J = 8,8$ Hz). Bei Zugabe von THF- d_8 wurden diese Veränderungen stark beschleunigt.

Damit ergibt schon die kernresonanzspektroskopische Verfolgung starke Hinweise auf eine 1,5-Protonenverschiebung nach der allgemeinen Gleichung (112) zum (Dimethyl-n-propyl-silyl) - methylolithium (281) in Gleichung (117).



Bei dem entsprechenden Umlagerungsprodukt aus einer 1,3-Protonenverschiebung nach Gleichung (113) wäre dagegen jenseits von TMS ein Triplett statt eines Singuletts zu erwarten.

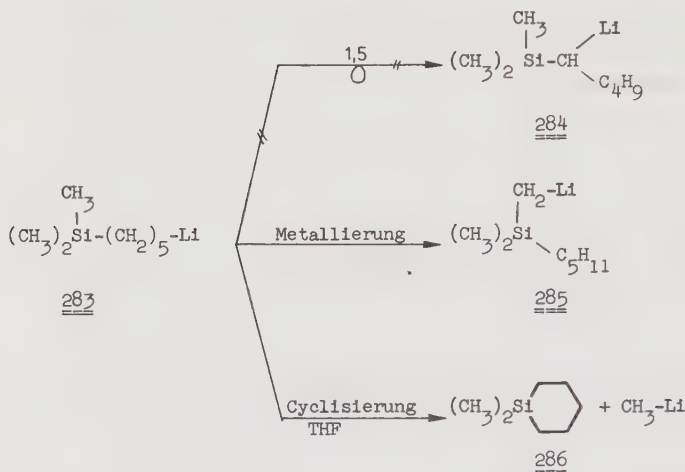
Nach Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan konnte die Reaktionsgleichung (117) durch Identifizierung des entsprechenden Silylproduktes 282 bestätigt werden.

Anders als bei den Phenylsystemen mit ihrer Kernmetallierung gibt es hier keinen internen Standard für das Ausmaß der intermolekularen Metallierung bei den Silylsystemen. Um hier zwischen einer Umlagerung und einer intermolekularen Metallierung zu unterscheiden, wurde zu einem weiteren Ansatz vor der Aktivierung mit THF- d_8 die 0,75 molare Menge Tetramethylsilan (TMS) zugegeben. Obwohl in diesem Fall beim TMS ebensoviele Methylsilan-Protonen zur Verfügung stehen wie bei der Ausgangsverbindung 278, lag hier - bestätigt durch Kernresonanzspektroskopie und Gaschromatographie - nach 5 Tagen viermal mehr Umlagerungsprodukt 281 vor als metalliertes TMS. Damit ergibt sich als grobe Abschätzung, daß bei vorliegender Konzentration die 1,5-Protonenverschiebung etwa 4 mal schneller abläuft als die Metallierung.

Das wird auch bestätigt durch Vergleich mit den Ergebnissen aus den Ansätzen von 5-Trimethylsilyl-pentyllithium (283). So zeigt sich, daß die Halbwertszeit der Ausgangsverbindung 283 in deuteriertem Diethylether etwa 28 Tage beträgt gegenüber 7 Tagen bei der Ausgangsverbindung 278. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei der Metallierung von TMS kann man daraus den Schluß ziehen, daß beim 5-Trimethylsilyl-pentyllithium (283) eine rein intermolekulare Metallierung abläuft, obwohl eine sehr langsame intramolekulare 1,7-Protonenverschiebung mit einem 8 gliedrigen cyclischen Übergangszustand nicht ausgeschlossen werden kann.

Bei der kernresonanzspektroskopischen Verfolgung der Lösung von 283 in Et_2O-d_{10} entsteht auch hier wieder ein Singulett bei -2,26 ppm, das man nach der gaschromatographischen Analyse dem (Dimethyl-n-pentyl-silyl)-methylolithium (285) zuordnen muß. Keinerlei Hinweise gibt es dagegen auf die 1,5-Protonenverschiebung der Ausgangsverbindung 283 zu 284 (Schema 8).

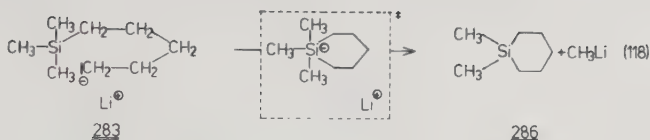
Schema 8: Reaktionsschema des 5-Trimethylsilyl-pentyllithiums (283)



Gibt man zu der etherischen Lösung jedoch THF- d_8 , dann entsteht neben dem Singulett bei -2,26 ppm ein zusätzliches Singulett bei -1,93 ppm. Durch gaschromatographische Analyse des silylierten Ansatzes kann dieses Signal dem Methyllithium zugeordnet werden (angezeigt durch TMS). Auch die entsprechende Menge des Sila-cyclohexans 286 konnte identifiziert werden.

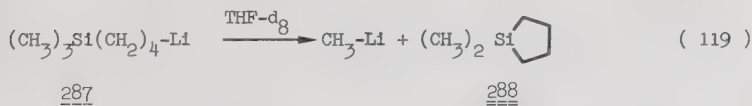
Diese Cyclisierungsreaktion steht bei der THF- d_8 -haltigen Lösung zur Metallierungsreaktion etwa im Verhältnis 2 : 3 und erreicht in reinem THF sogar ein Verhältnis von 2 : 1.

Ein polareres Lösungsmittel wird denjenigen Übergangszustand besser stabilisieren, bei dem mehr Ladungstrennung erforderlich ist und die Ladung weniger gut verteilt werden kann. Die stärkere Aktivierung der Cyclisierung gegenüber der Metallierung durch das polare THF steht somit in guter Übereinstimmung mit dem Übergangszustand der Gleichung (118).



In den beiden möglichen Übergangszuständen der Metallierung (Gleichungen 22 und 23 in Kapitel 3.4) ist die Ladung dagegen über mehrere Atome verteilt und eine Bildung von Ionenpaaren ist nicht unbedingt erforderlich.

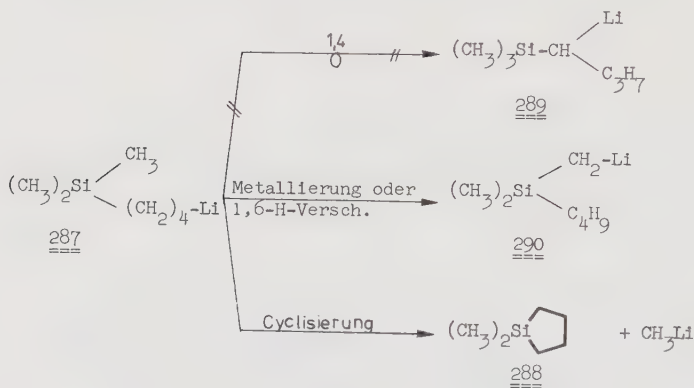
Bei der Untersuchung des 4-Trimethylsilyl-butyllithiums (287) zeigte es sich schließlich, daß hier die Cyclisierung zur Hauptreaktion wird. Bei Zugabe von THF-d₈ erfolgt hier innerhalb einer Stunde die Cyclisierung zum Silacyclopentan 288 mit etwa 80 % Ausbeute (Gleichung 119).



In reinem Diethylether hat 287 dagegen eine Halbwertszeit von etwa fünf Tagen. Auch dabei bildet sich jedoch neben dem (Dimethyl-n-butyl-silyl)-methylolithium (290) doppelt so viel Cyclisierungsprodukt Silacyclopentan 288.

Eine Protonenverschiebung über die Kohlenwasserstoffkette nach der allgemeinen Gleichung (113) tritt auch bei 287 nicht ein, obwohl dabei eine 1,4-Protonenverschiebung möglich wäre.

Schema 9: Reaktionsschema des 4-Trimethylsilyl-butyllithiums (287) in Et₂O-d₁₀



Eine sichere Aussage darüber, ob bei der Bildung von 290 eine sehr langsame 1,6-Protonenverschiebung beteiligt ist, läßt sich ohne zusätzliche Versuche nicht machen.

5.2.3 Zusammenfassung

Bei allen drei Ausgangsverbindungen hat sich gezeigt, daß die stabilisierende Wirkung einer Trimethylsilylgruppe nicht ausreicht, um eine Umlagerung nach der allgemeinen Gleichung (113) über die Kohlenwasserstoffkette zu erreichen. Offenbar besteht ein beträchtlicher Stabilitätsunterschied zwischen einer Silylmethyl-lithium-Verbindung und einer 1-Silylalkyllithium-Verbindung durch den destabilisierenden Einfluß der Alkylgruppe. Dazu kommt noch ein statistischer Unterschied von 9 gegenüber zwei Protonen.

Im Falle des 3-Trimethylsilyl-propyllithiums (278) konnte jedoch eine intramolekulare 1,5-Protonenverschiebung unter Bildung der Silylmethyl-lithiumverbindung 281 (Gleichung 115) nachgewiesen werden. Sowohl durch Zusatz von TMS als auch durch Vergleich mit der Reaktionsgeschwindigkeit von 238 wurde nämlich gezeigt, daß die

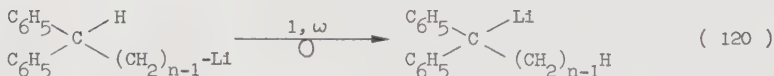
Bildung von 281 viermal schneller abläuft als die intermolekulare Metallierung dieser Verbindungen.

Bei den höheren Homologen ist dagegen die Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Silylmethylithium-Verbindungen so gering, daß die Entstehung durch eine intermolekulare Metallierung wahrscheinlicher ist. Die Beteiligung einer langsamen intramolekularen 1,6- oder 1,7-Protonenverschiebung läßt sich zwar nicht ausschließen, der dazu nötige sieben- oder achtegliedrige Übergangszustand wäre jedoch auch kinetisch sehr ungünstig.

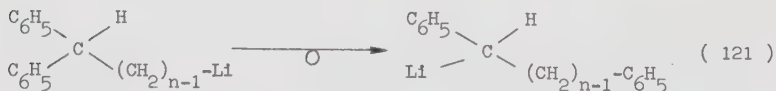
6.3 ω, ω -Diphenyl-alkyllithiumverbindungen

6.3.1 Allgemeines

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, daß die stabilisierende Wirkung einer Phenyl- oder Silyl-Gruppe auf das entstehende Anion ausreicht, um eine 1,4- oder 1,5-Protonenverschiebung zu ermöglichen. Bei Aktivierung mit THF ergeben sich dabei jedoch Reaktionszeiten von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen. Es soll deswegen untersucht werden, ob es möglich ist, durch die stabilisierende Wirkung zweier Phenylgruppen eine sehr schnelle Protonenverschiebung zu Benzhydryllithium-Verbindungen zu erreichen (Gleichung 120).



Allerdings existiert bei diesen Ausgangsverbindungen außer der 1, ω -Protonenverschiebung noch die Möglichkeit einer 1, ω -Phenylverschiebung nach Grovenstein ¹⁾ und Zimmerman ²⁾ (vergleiche Kapitel 1):

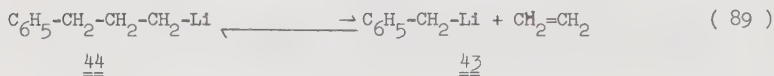


Auf die Untersuchung der Reaktionen des 2,2-Diphenylethyllithiums wurde von vornherein verzichtet, da hier mit Sicherheit eine 1,2-Phenylwanderung zu erwarten ist.

Anders als bei der Protonenverschiebung, bei der die 1,2-Verschiebung ja aus stereoelektronischen Gründen nicht stattfinden kann, ist die 1,2-Wanderung der Phenylgruppe besonders günstig (Kapitel 1). So

Danach spaltet das entstehende 3,3-Diphenylpropyllithium (294) sofort Ethylen ab und koppelt dann mit weiterem zugetropftem Bromid 293 zum Tetraphenylbutan 296. Ein radikalischer Reaktionsweg für die Entstehung von 296 läßt sich nach diesen Ergebnissen jedoch ebenfalls nicht ausschließen. Eine 1,3-Wasserstoffverschiebung von 294 zu 1,1-Diphenylpropyllithium (297) fand jedoch nicht statt, da das vorliegende 1,1-Diphenylpropan (12 %) nach der Deuterolyse kein Deuterium enthält.

Als Hauptreaktion muß man hier also eine sehr schnelle Ethylenabspaltung zum stabilisierten Benzhydryllithium (295) annehmen. Beim 3-Phenylpropyllithium (44) erfolgte diese Ethylenabspaltung nur in äußerst geringen Spuren (Kapitel 6.1.2.3.3). Das Gleichgewicht liegt dort vielmehr auf der Seite der Ethyleneinlagerung (Gleichung 89).



Offensichtlich ist für die Lage des Gleichgewichts der Unterschied in der Stabilität der Lithiumorganyle entscheidend, da die Ethylenabspaltung durch die Entstehung einer π -Bindung auf Kosten einer σ -Bindung endotherm ist. Die Bildung eines stabilisierten Benzyl-lithiums aus einer Alkyl-lithiumverbindung kompensiert diesen Energieverlust offensichtlich noch nicht. Aber schon Gleichung (7) auf S. 14 in Kapitel 2.2 zeigt, daß eine solche Gleichgewichtsreaktion unter Bildung einer Benzyl-alkalimetall-Verbindung und eines Olefins durch eine exotherme Folgereaktion völlig auf die Seite der Abspaltung verschoben werden kann. Aus der Literatur ¹²⁷⁾ sind Ethylenabspaltungen beim 3,3,3-Triphenylpropyllithium und beim 3,3-Diphenylbutyl-lithium in THF bekannt, immer jedoch ohne den Nachweis, daß die lithiumorganischen Ausgangsverbindungen tatsächlich zuerst einmal vorliegen. Eine Abspaltung des Ethylens aus der radikalischen Zwischenstufe bei der Ziegler'schen Synthese (Kapitel 3.3) ist bisher ebenfalls nicht auszuschließen.

Eigene Versuche mit Benzhydryllithium (295) haben jedoch gezeigt, daß die Ethylenabspaltung in Schema 10 ein echtes Gleichgewicht ist. Setzt man nämlich Benzhydryllithium (295) in THF mit Ethylen unter Überdruck um, so bekommt man die homologe Reihe der Ethylen-einlagerungsprodukte von 295.

Mit den folgenden Versuchen sollte einmal gezeigt werden, daß 294 tatsächlich vorliegt, bevor sich Ethylen abspaltet. Zum anderen sollte eine genaue Untersuchung zeigen, ob eine 1,3-Protonenverschiebung zum 1,1-Diphenylpropyllithium (297) zumindest als Nebenreaktion zu erreichen ist.

6.3.2.2 Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse

Nachdem es auch bei tiefen Temperaturen nicht möglich ist, 3,3-Diphenylpropyllithium (294) in THF herzustellen, ohne daß sich sofort Ethylen abspaltet, wurde die Synthese aus dem Bromid 293 in Diethylether versucht. Tatsächlich ist die Lösung bei -40°C diesmal auch noch nach dem Zutropfen des Bromids 293 farblos. Ein sofort nach der Herstellung aufgenommenes Kernresonanzspektrum zeigt das Triplett der carbanionischen Methylenprotonen von 3,3-Diphenylpropyllithium (294) bei $-0,99$ ppm. Die Integration ergibt eine Ausbeute von etwa 68 % an 294 neben etwa 15 % an 1,1-Diphenylpropan (Triplett der Methylprotonen bei 0,94 ppm). Erst bei einer Temperatur oberhalb von -20°C nimmt die Lösung unter starker Gasentwicklung die tiefrote Farbe des mesomeriestabilisierten Benzhydryllithiums (295) an. Abbildung 23 zeigt das Kernresonanzspektrum einer solchen Lösung in deuteriertem Diethylether, und in Tabelle 31 sind die Signale zugeordnet.

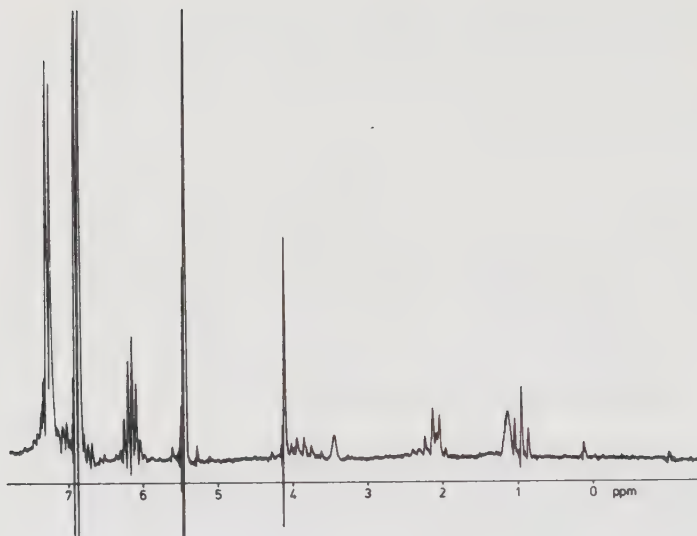


Abbildung 23: Kernresonanzspektrum des Ansatzes von
3,3-Diphenylpropyllithium (294) in Et₂O-d₁₀
nach der Ethylenabspaltung

Tabelle 31: NMR-Signale im Ansatz von 294 in Et₂O-d₁₀ nach der Abspaltung von Ethylen (Abbildung 23)
(Eine Berechnung der Kopplungskonstanten erfolgt bei 105)

Protonen	Chemische Verschiebung ppm	
Signale von $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH-Li } \underline{\underline{295}}$	in Et ₂ O-d ₁₀	in THF ¹⁰⁵⁾
m-Ph + o-Ph	6,89	6,52
p-Ph	6,12	5,65
Ph ₂ CH-Li	4,12	-
sonstige Signale		
CH ₂ =CH ₂	5,45	
C ₆ H ₅	7,24/7,29	
Ph ₂ CH-R	3,7 -4,0	
C-CH ₂ -C	2,09/1,95-2,38	
C-CH ₃	0,94	

Man erkennt ganz deutlich die Signale der aromatischen Protonen von Benzhydryllithium (295), wie sie aus der Literatur ¹⁰⁵⁾ bekannt sind. Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung sind auf die unterschiedlichen Lösungsmittel zurückzuführen. Zusätzlich ist nun auch die chemische Verschiebung des α-Protons bekannt. Die geringe Abschirmung deutet darauf hin, daß die Ladung vor allem in den Aromaten lokalisiert ist. Auch das intensive Singulett des abgespaltenen Ethylens ist vorhanden, obwohl ein Teil des Ethylens sich im Gasraum befindet. Die übrigen Signale lassen sich mit dem

Vorliegen von Kopplungsprodukt und 1,1-Diphenylpropan erklären. Ein völlig anderes Spektrum zeigt dagegen das 1,1-Diphenylpropyllithium (297), das bei der 1,3-Wasserstoffverschiebung aus 294 entstehen würde. Ein Vergleichspräparat wurde durch Spaltung des 1,1-Diphenyl-1-methoxy-propans in Diethylether mit Lithium hergestellt. Abbildung 24 zeigt das Kernresonanzspektrum des aromatischen Bereichs einer Probe von 1,1-Diphenylpropyllithium (297) in Diethylether, und in Tabelle 32 sind die chemischen Verschiebungen der Signale mit ihren Kopplungskonstanten aufgeschlüsselt.

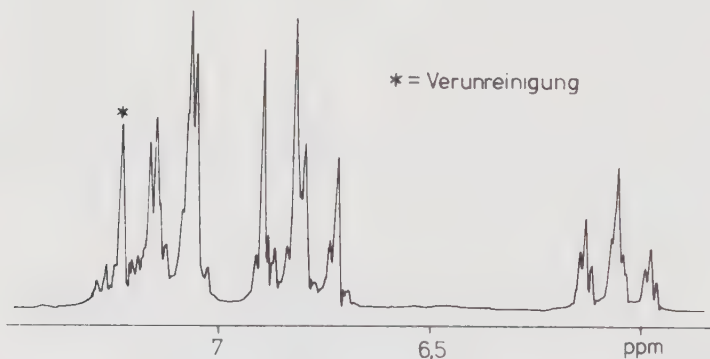
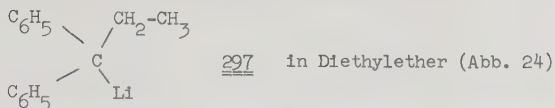


Abbildung 24: Aromatischer Bereich des Kernresonanzspektrums von 297 in Diethylether

Tabelle 32: Zuordnung der aromatischen NMR-Signale von



Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]
ortho-Ph	7,12	d,d	$J_{o-m} = 7,9 / J_{o-p} = 1,1$
meta-Ph	6,81	d,d	$J_{m-p} = 6,1 / J_{o-m} = 7,9$
para-Ph	6,06	t,t	$J_{m-p} = 6,1 / J_{o-p} = 1,1$
C_6H_5 von Kohlenwasserstoffen	7,24	m	

Im Unterschied zu den Benzylolithiumverbindungen (z.B. Abbildung 7 und Tabelle 10) fällt besonders die Tieffeldverschiebung der ortho-Protonen auf. Dies läßt sich auf den Ringstromeffekt des zweiten aromatischen Rings zurückführen. Außerdem ist die Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen durch die negative Ladung hier insgesamt geringer, weil sich die Ladung über beide Ringe verteilen kann.

Beim Vergleich der beiden Kernresonanzspektren von Abbildung 23 und 24 ist jedoch deutlich zu erkennen, daß im Ansatz von 3,3-Diphenylpropyllithium (294) keine 1,3-Protonenverschiebung stattgefunden hat. Die gaschromatographische Analyse sollte diese Ergebnisse noch bestätigen.

6.3.2.3 Gaschromatographische Ergebnisse

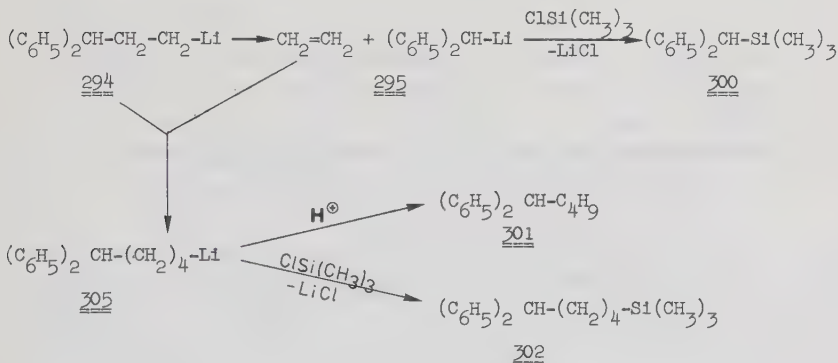
Der Ansatz im Kernresonanzröhrchen wurde sofort nach Aufnahme des Spektrums in Abbildung 23 silyliert. In Tabelle 33 sind die Ergebnisse der Analyse festgehalten. Peaks mit einer Peakfläche von weniger als 0,1 % wurden dabei nicht berücksichtigt.

Tabelle 33: Analyse des silylierten Ansatzes von 3,3-Diphenylpropyllithiums (294) nach der Ethylenabspaltung

Subst. Nr.	Strukturformel	Konzentration [Mol %]
<u>298</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH}_2$	1,33
<u>299</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$	15,10
<u>300</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	71,82
<u>301</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	0,16
<u>302</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_2)_4\text{-Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	0,13
<u>303</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1,04
<u>304</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si-OSi}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,93
<u>293</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$	1,17
<u>296</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	7,75

Hauptprodukt mit 71,8 % ist das Silylderivat 300 des Benzhydryllithiums 295, so daß die Ethylenabspaltung auch gaschromatographisch bestätigt wird. Vom Silylderivat der Ausgangsverbindung 294 ist dagegen keine Spur zu finden, da das Gleichgewicht der Ethylenabspaltung offenbar vollständig auf der Seite der Endprodukte liegt. Ein kleiner Teil des Ausgangsproduktes 294 hat jedoch das bei der Abspaltung frei werdende Ethylen eingelagert, so daß man 1,1-Diphenylpentan (301) und das Silylderivat 302 nachweisen kann (Schema 11).

Schema 11: Folgereaktionen des 3,3-Diphenyl-propyllithiums (294) in deuteriertem Diethylether

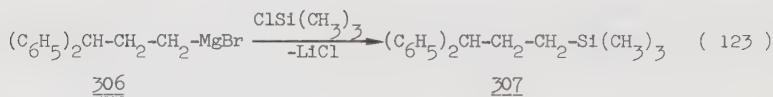


Als weitere Folgeprodukte des Ausgangsproduktes 294 findet man geringe Mengen an Oxidationsprodukt 3,3-Diphenylpropanol (303, verursacht durch Spuren von Sauerstoff) und an silyliertem Schliffettreaktionsprodukt 304. Die 15 % 1,1-Diphenylpropan (299) waren dagegen nach den kernresonanzspektroskopischen Ergebnissen schon gleich nach der Synthese vorhanden und sind damit auf Radikalnebenreaktionen zurückzuführen, Eventuell vorhandenes Kopplungsprodukt 1,1,6,6-Tetraphenylhexan läßt sich hier wegen der Schwerflüchtigkeit gaschromatographisch nicht mehr nachweisen.

Dagegen tritt auch hier (vergleiche Schema 10) das Tetraphenylbutan 296 auf. Der Restgehalt an dem Ausgangsbromid 293 zeigt an, daß es nicht völlig zu 3,3-Diphenylpropyllithium (294) abreagiert hat. Deswegen koppelt das bei der Ethylenabspaltung freilwerdende Benzhydryllithium (295) teilweise mit dem Bromid zu 296.

Auch aus der gaschromatographischen Analyse gibt es also keinen Hinweis auf eine 1,3-Wasserstoffverschiebung der Ausgangsverbindung 294. Es konnte hier jedoch kein THF zur Aktivierung zugesetzt werden, da das zur sofortigen Ethylenabspaltung führt.

Deswegen wurde in einem zweiten Ansatz aus dem 3,3-Diphenylpropylbromid (293) mit Magnesium die Grignard-Verbindung 306 hergestellt. Hier führte ein Zusatz von THF weder zur Ethylenabspaltung noch zu einer Umlagerung, sondern man bekam nach der Silylierung neben dem Kopplungsprodukt und dem 1,1-Diphenylpropan (299) ausschließlich 1,1-Diphenyl-3-trimethylsilyl-propan (307) (Gleichung 123).

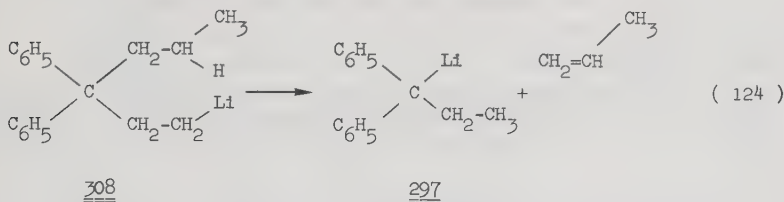


Zu einem anderen Teil der Grignard-Lösung wurde Lithiumpulver gegeben, um einen langsamen Metall-Metall-Austausch zu 3,3-Diphenylpropyllithium (294) zu bewirken.

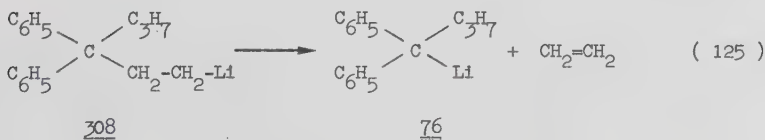
Bei der Aufarbeitung nach 2 Wochen lagen jedoch erst 2 % Benzhydryllithium (295, durch Ethylenabspaltung entstanden) und nur 0,3 % des Umlagerungsproduktes 1,1-Diphenylpropyllithium 297 vor. Diese geringe Menge könnte ebenso durch Metallierung des im Reaktionsgemisch vorliegenden 1,1-Diphenylpropan (299) entstanden sein.

6.3.3 3,3-Diphenylhexyllithium (308)

Auf diese Verbindung soll nur ganz kurz eingegangen werden, da die erwünschte Reaktion nicht auftrat. Auf Grund der Reaktionsprodukte bei einem Ansatz aus der Diplomarbeit ¹⁰⁰⁾ wurde nämlich folgende Reaktion des sich im Ansatz bildenden 3,3-Diphenylhexyllithium (308) für möglich gehalten:



Deswegen wurde das entsprechende Ausgangsbromid synthetisiert und sowohl in deuteriertem Ether als auch in deuteriertem THF zu 308 umgesetzt. Die Reaktion nach Gleichung (124) unter 1,5-Protonenverschiebung mit anschließender Abspaltung von Propen war jedoch trotz Variation der Lösungsmittel nicht zu erreichen. Statt dessen findet hier ebenso wie beim 3,3-Diphenylpropyllithium (294) eine Ethylenabspaltung (Gleichung 125) statt, so daß sich 1,1-Diphenylbutyllithium (76) als Hauptprodukt bildet.

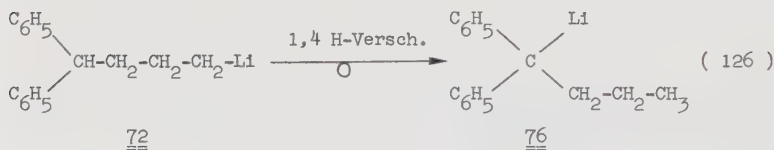


Dieses Ergebnis wurde kernresonanzspektroskopisch und gaschromatographisch abgesichert.

6.3.4. 4,4-Diphenylbutyllithium (72)

6.3.4.1 Ansatz mit undeuteriertem 4,4-Diphenylbutyllithium (72)

Nachdem sich bei den Ansätzen mit 4-Phenylbutyllithium (62, Kapitel 6.1.3) gezeigt hat, daß die intramolekulare 1,4-Protonenverschiebung bei Aktivierung mit THF innerhalb von etwa drei Tagen zur Hälfte abläuft, kann man erwarten, daß diese Umlagerung nach Gleichung (126) beim 4,4-Diphenylbutyllithium (72) wegen der besseren Stabilisierung des Endproduktes 76 wesentlich schneller abläuft.



Schon in der Diplomarbeit ¹⁰⁰⁾ konnte gezeigt werden, daß sich bei Zugabe von THF zur etherischen Lösung von 72 die Benzhydryllithium-Verbindung 76 tatsächlich mit einer Halbwertszeit von etwa vier Minuten bildet. In Abbildung 25 ist das Kernresonanzspektrum eines sehr verdünnten Ansatzes von 72 in deuteriertem Diethylether 20 Minuten nach THF-d₈-Zugabe abgebildet.

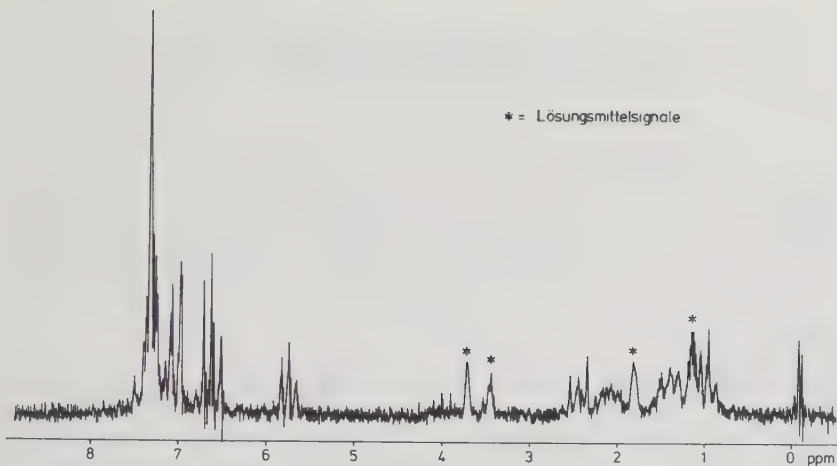
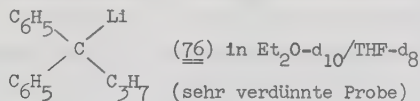


Abbildung 25: NMR-Spektrum des aus der Umlagerung von 4,4-Diphenylbutyllithium (72) entstandenen



Die Ausgangsverbindung 72 lag vor der THF-d₈-Zugabe mit einer Ausbeute von 65 % vor. Die Integration der aromatischen Signale von 1,1-Diphenylbutyllithium (76) in Abbildung 25 ergibt eine Ausbeute von etwa 62 %, so daß eine fast quantitative Protonenverschiebung vorliegt. Die Aufspaltung der aromatischen Signale von 1,1-Diphenylbutyllithium (76) entspricht der beim 1,1-Diphenylpropyllithium (297) aus Abbildung 24. Offenbar hat aber das Lösungsmittel einen starken Einfluß auf die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten der aromatischen Protonen solcher alkylsubstituierter Benzhydryllithiumverbindungen. Tabelle 34 soll durch die Gegenüberstellung diese Einflüsse verdeutlichen. Um zusätzlich eine Probe mit noch unpolarerem Lösungsmittel zur Verfügung zu haben, wurden bei einer Probe von 1,1-Diphenylbutyllithium (76) die etherischen Lösungsmittel so weit wie möglich abgezogen und durch deuteriertes Benzol ersetzt. Es sind jedoch noch etwa zwei Moleküle THF pro Lithium enthalten.

Tabelle 34: Einfluß der Lösungsmittel auf die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten von 1,1-Diphenylalkyllithiumverbindungen

Lösungs- mittel	Chemische Verschiebung [ppm]			Kopplungskonstante [Hz]		
	C ₆ D ₆	Et ₂ O	Et ₂ O/THF	C ₆ D ₆	Et ₂ O	Et ₂ O/THF
ortho-Ph	7,43	7,12	7,07	J _{o-m} =11,6	J _{o-m} =7,9	J _{o-m} =8,4
meta-Ph	7,02	6,81	6,65			
para-Ph	6,03	6,06	5,79	J _{m-p} =8,5	J _{m-p} =6,1	J _{m-p} =6,6

Wie erwartet nimmt die Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen durch die negative Ladung mit der Fähigkeit des Lösungsmittels zu, das Lithium zu komplexieren.

Für das Verhalten der Kopplungskonstanten gibt es jedoch bis jetzt noch keine befriedigende Erklärung.

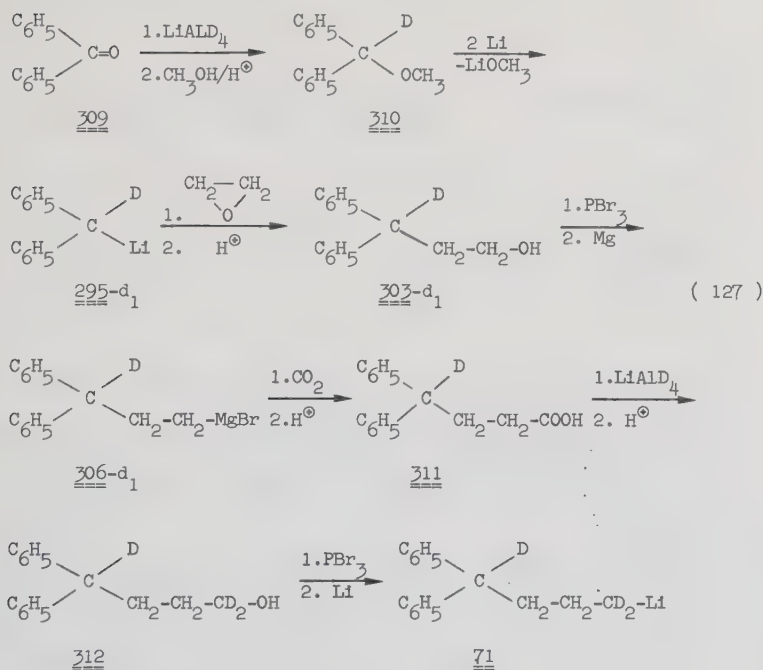
Auf die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse dieses Ansatzes soll hier verzichtet werden, da sie sich prinzipiell nicht von den Ergebnissen des nächsten unterscheiden.

6.3.4.2 Ansatz mit deuteriertem 4,4-Diphenylbutyllithium (71)

6.3.4.2.1 Herstellung der spezifisch deuterierten Verbindung 71 und kernresonanzspektroskopische Verfolgung der Reaktion

Um noch einmal einen ganz eindeutigen Beweis dafür zu bekommen, daß die schnelle 1,4-Protonenverschiebung im 4,4-Diphenylbutyllithium (72) eine rein intramolekulare Umlagerung ist, wurde ein äquimolekularer Ansatz von undeuteriertem 72 und deuteriertem 71 analog Schema 5 in Kapitel 5 zur Reaktion gebracht.

Zur Herstellung des dreifach deuterierten 4,4-Diphenylbutyllithiums (71) mußte dabei eine vielstufige Synthese in Angriff genommen werden, die durch die Reaktionsgleichung (127) beschrieben wird.



Trotz der neunstufigen Synthese gelang es, aus 70 g Benzophenon (309) etwa 10 g des spezifisch deuterierten Ausgangsbromids für die Darstellung von 71 herzustellen. Jeweils 0,3 mmol dieses Ausgangsbromides wurden mit 0,3 mmol des entsprechenden undeuterierten Ausgangsbromides vermischt und im NMR-Röhrchen mit Lithiumpulver in deuteriertem Diethylether zu 71 und 72 umgesetzt. Tabelle 35 enthält die Werte für die chemischen Verschiebungen aus dem Kernresonanzspektrum dieses Ansatzes direkt nach der Herstellung.

Tabelle 35: Chemische Verschiebung der NMR-Signale von $(C_6H_5)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-Li$ 72 in Et_2O-d_{10}

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multipli- zität	Kopplungskonstante [Hz]
C_6H_5	7,30	m	-
Ph- <u>CH</u>	4,08	t	7,5
Ph-C- <u>CH₂</u>	1,91 - 2,21	m	-
<u>CH₂</u> -C-Li	1,33 - 1,60	m	-
<u>CH₂</u> -Li	-0,93	t	8,8

Wegen der fünfzigprozentigen Deuterierung des 4,4-Diphenylbutyllithiums haben die carbanionischen und das benzyliche Proton nur die halbe Intensität. Berücksichtigt man das, so ergibt sich eine Ausbeute von etwa 75 %.

Sofort nach der Zugabe von THF- d_8 verschwinden die Triplets bei -0,93 und bei 4,08 ppm, und es entsteht ein neues Triplett bei 1,02. Zur gleichen Zeit bilden sich die Aromaten-Signale von 1,1-Diphenylbutyllithium (76) auf Kosten des ursprünglichen Aromatensignals bei 7,3 ppm mit exakt der gleichen chemischen Verschiebung und den gleichen Kopplungskonstanten wie in Abbildung 25 (Tabelle 34, Spalte 3). Auch das Multiplett zwischen 1,9 und 2,2 ppm verschwindet, während ein neues Multiplett zwischen 3,3 und 3,6 ppm entsteht. Nach 10 Minuten ist die 1,4-Protonenverschiebung zu 76 vollständig abgelaufen, und das Kernresonanzspektrum verändert sich nicht mehr. Die Integration ergibt eine Konzentration des neu entstandenen 1,1-Diphenylbutyllithium (76) von etwa 73 %.

Aus den ^1H - NMR-Spektrum ist die Verteilung des Deuteriums, das aus der Benzylstellung ans Ende der Kette gewandert ist, natürlich nicht zu erkennen. Deswegen muß diese Frage nach einer gaschromatographischen Analyse mit Hilfe der GC-MS-Kombination geklärt werden.

6.3.4.2.2 Gaschromatographische Ergebnisse und massenspektroskopische Analyse der Deuteriumverteilung

Eine halbe Stunde nach THF- d_8 -Zugabe wurde der Ansatz silyliert und anschließend gaschromatographisch untersucht. Die gaschromatographisch erfaßbaren Hauptprodukte sind in Tabelle 36 aufgeführt, ohne daß schon auf die Deuterierung eingegangen wird. Substanzen mit einer Konzentration unter einem Prozent wurden nicht erfaßt.

Tabelle 36: Gaschromatographische Analyse der Hauptprodukte von 4,4-Diphenylbutyllithium (71 und 72) in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$ /THF- d_8 nach der Silylierung

Subst. Nr.	Strukturformel	Konzentration [Mol %]
<u>313</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	22,7
<u>314</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	75,6
<u>315</u>	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagup \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	1,7

Durch die gaschromatographische Analyse des Ansatzes wird das kernresonanzspektroskopische Ergebnis bestätigt, daß praktisch die gesamte Ausgangsverbindung bei THF-Zugabe auf Grund einer 1,4-Protonenverschiebung zu 1,1-Diphenylbutyllithium (angezeigt durch die Silylverbindung 314) umlagert. Der Grundkohlenwasserstoff 313 lag nach kernresonanzspektroskopischen Ausbeutebestimmungen schon vor der Aktivierung mit THF vor. Von der Ausgangsverbindung selbst ist dagegen zum Zeitpunkt der Aufarbeitung auch gaschromatographisch nichts mehr nachzuweisen. Als einziges zusätzliches Reaktionsprodukt in einer Konzentration von über einem Prozent tritt hier das silylierte Schliffettreaktionsprodukt 315 auf.

Die massenspektroskopische Analyse der Deuteriumverteilung bei den einzelnen Verbindungen brachte schließlich den endgültigen Beweis dafür, daß die Protonenverschiebung nur intramolekular abläuft. Das Massenspektrum von 314 besteht nämlich aus der Überlagerung des Spektrums der nicht deuterierten Verbindung 314 mit dem der dreifach deuterierten Verbindung 314-d₃. Massenpeaks der ein- oder zweifach deuterierten Verbindung 314 existieren dagegen nicht (vergleiche Schema 5 in Kapitel 5). Abbildung 26 zeigt einen Ausschnitt aus dem Massenspektrum von 314.

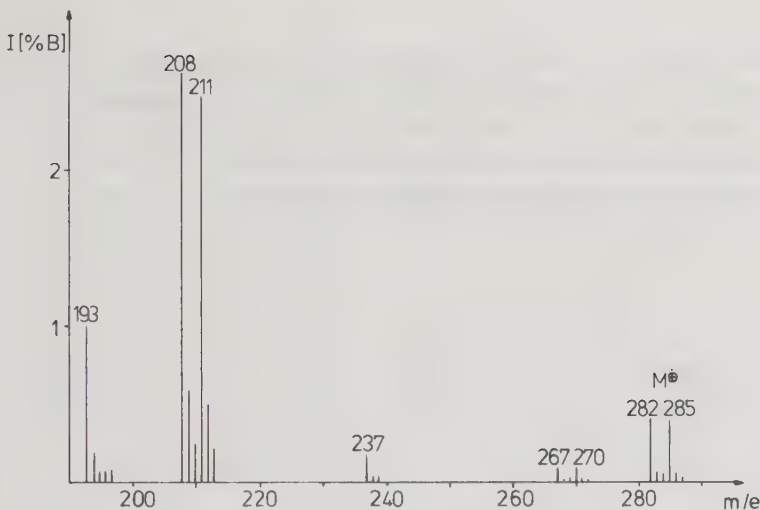
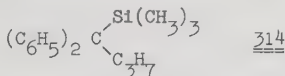


Abbildung 26: Ausschnitt aus dem Massenspektrum des partiell deuterierten



(m/e von 190-290, Basispeak bei $m/e = 73$)

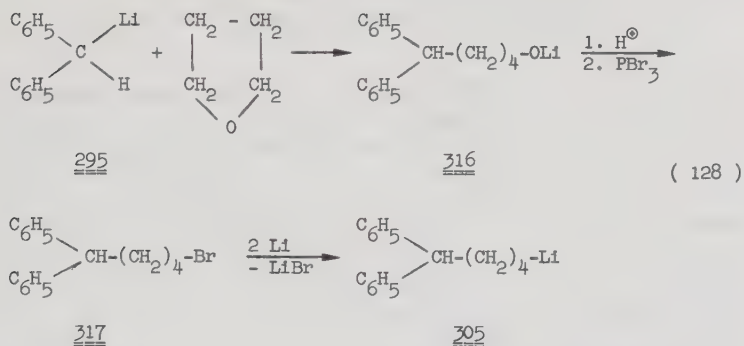
Das Molekölion und die Bruchstückkionen, die die partiell deuterierte Alkylkette noch enthalten, bilden jeweils ein Paar von Massenpeaks, die um drei Masseneinheiten differieren. Die Intensität der dazwischenliegenden Massenpeaks liegt nach Berechnungen ¹²⁸⁾ jeweils in der für die natürliche Isotopenverteilung zu erwartenden Größenordnung. Damit ist gesichert, daß sowohl die deuterierte (71) als auch die undeuterierte Ausgangsverbindung (72) in einer intramolekularen 1,4-Verschiebung praktisch quantitativ zu 1,1-Diphenylbutyllithium (73 und 76) umgelagert hat.

Bei der Untersuchung der Isotopenverteilung des Schlifffettreaktionsproduktes 315 stellte sich jedoch heraus, daß das Verhältnis von undeuteriertem 315 zu dreifach deuteriertem 315 1 : 2 beträgt.

Den Grund muß man wohl darin suchen, daß die Deuterium-Verschiebung wegen des Isotopeneffektes langsamer abläuft als die Wasserstoff-Verschiebung. Dadurch ist nach THF-Zugabe die Konzentration an deuterierter Ausgangsverbindung 71 im Mittel höher als die Konzentration an undeuterierter Ausgangsverbindung 72.

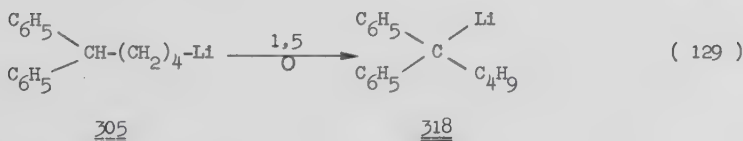
6.3.5 5,5-Diphenylpentyllithium (305)

Um auch bei den Diphenylalkyllithiumverbindungen die Bedingungen für eine 1,5-Wasserstoffverschiebung zu untersuchen, wurde 5,5-Diphenylpentyllithium (305) entsprechend Gleichung (128) über das Bromid 317 hergestellt.



Dabei wurde die nukleophile Spaltung von THF durch Benzyhydriyllithium (295) für die Synthese ausgenutzt.

Bei einem Vorversuch zeigte es sich, daß 305 wie erwartet bei Aktivierung mit THF eine 1,5-Protonenverschiebung zum 1,1-Diphenylpentyllithium (318) eingeht (Gleichung 129), die allerdings deutlich langsamer abläuft als die 1,4-Verschiebung im 4,4-Diphenylbutyllithium (72). Die Reaktionsprodukte entsprechen denen im gemeinsamen Ansatz mit den beiden Ausgangsverbindungen 305 und 72, der noch eingehend besprochen wird.



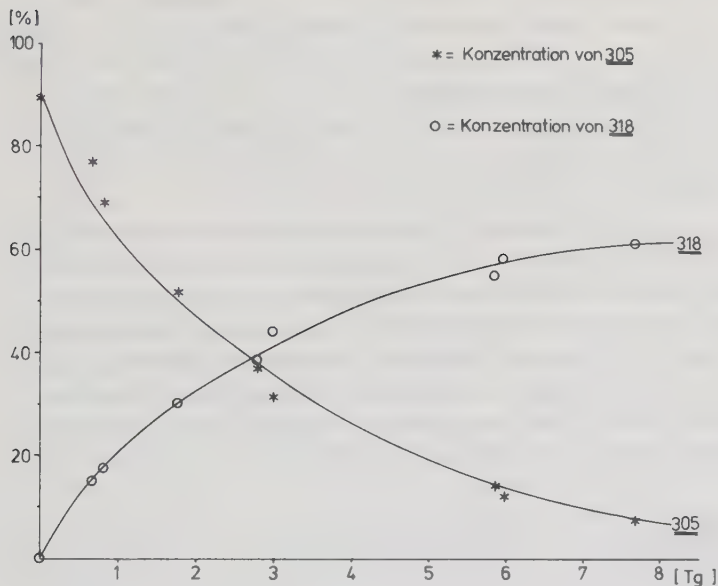
Auf einen anderen Ansatz soll jedoch näher eingegangen werden, bei dem 5,5-Diphenylpentyllithium (305) in deuteriertem Diethylether hergestellt wurde, und dessen zeitliche Veränderungen ohne weiteren Zusatz kernresonanzspektroskopisch verfolgt wurden. In Tabelle 37 ist zunächst das Kernresonanzspektrum der Ausgangsverbindung 305 analysiert.

Tabelle 37: Chemische Verschiebung der NMR-Signale von $(C_6H_5)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Li$ (305) in Et_2O-d_{10}

Protonen	Chemische Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]
C_6H_5	7,30	m	-
Ph-CH	3,98	t	7,6
Ph-C-CH ₂	1,90 - 2,22	m	-
C-CH ₂ -CH ₂ -C-Li	1,31 - 1,62	m	-
CH ₂ -Li	- 1,00	t	8,2

Tatsächlich zeigte sich, daß die Diphenylverbindung 305 schon ohne Aktivierung durch THF eine langsame 1,5-Protonenverschiebung zu 318 eingeht (Gleichung 129), wobei sich analoge Veränderungen im Spektrum ergeben wie beim 4,4-Diphenylbutyllithium (72). Die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen des entstehenden 1,1-Diphenylpentyllithiums (318) entsprechen dabei denjenigen von 1,1-Diphenylpropyllithium (297) in Diethylether (Tabelle 34, Spalte 2). Abbildung 27 zeigt die zeitliche Veränderung der Zusammensetzung des Ansatzes.

Abbildung 27: Zeitliche Konzentrationsänderung der Ausgangs-
verbindung 5,5-Diphenylpentyllithium (305) und
des Umlagerungsproduktes 1,1-Diphenylpentyllithium
(318) in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$



Es ergibt sich eine Halbwertszeit der Ausgangsverbindung 305
von etwa 2 Tagen, wobei etwa 75 % der Ausgangsverbindung zu
318 umlagern.

6.3.6 Äquimolarer Ansatz mit den beiden Ausgangsverbindungen 4,4-Diphenylbutyllithium (72) und 5,5-Diphenylpentyllithium (305)

6.3.6.1 Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse

Um die Geschwindigkeit der beiden Protonenverschiebungen bei den Diphenylsystemen direkt vergleichen zu können, wurden die beiden Ausgangsverbindungen in einem äquimolaren Ansatz in deuteriertem Ether hergestellt. Das Kernresonanzspektrum ergibt sich dabei durch eine Addition der Signale aus Tabelle 35 und 37 (siehe Abbildung 28 unten). Aus der Integration der beiden carbanionischen Triplets erhält man eine Gesamtausbeute von etwa 80 %.

Sofort nach Zugabe von THF- d_8 färbt sich die Lösung tiefrot, und man beobachtet im Kernresonanzspektrum wieder die für eine Protonenverschiebung aus der Benzhydrylstellung typischen Veränderung (Kapitel 6.3.4.2.1). Dabei verschwinden die Signale der Ausgangsverbindung 5,5-Diphenylpentyllithium (305) sehr viel langsamer. In Abbildung 28 oben ist das Spektrum des Gemisches 12 Minuten nach Zugabe von THF- d_8 dargestellt. Zum Vergleich ist darunter die etherische Lösung direkt nach der Herstellung abgebildet.

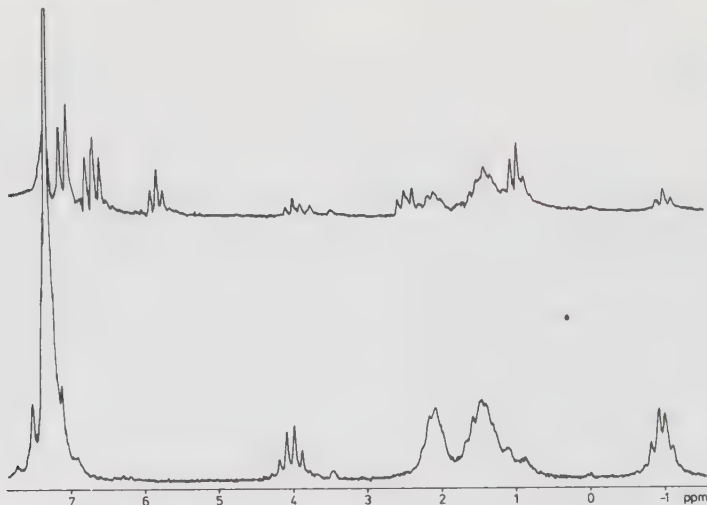


Abbildung 28: NMR-Spektrum des Ansatzes mit 4,4-Diphenylbutyllithium (72) und 5,5-Diphenylpentyllithium (305) direkt nach der Herstellung (unten) und 12 Minuten nach der Zugabe von THF- d_8 (oben)
 (Die Auflösung ist nicht sehr gut, da ein Zentrifugieren des Röhrchens innerhalb der kurzen Zeit nicht möglich war.)

13 Minuten nach der Zugabe von THF-d₈ wurde die Lösung dann mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet und gaschromatographisch untersucht.

6.3.6.2 Gaschromatographische Ergebnisse

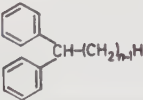
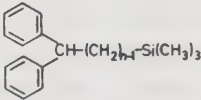
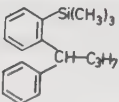
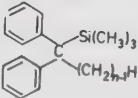
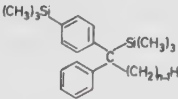
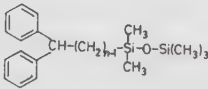
Eine Minute nach Aufnahme des Spektrums in Abbildung 28 oben wurde die Lösung silyliert und mit Hilfe der GC-MS-Kombination analysiert. Das Ergebnis der Analyse ist in Tabelle 38 zusammengefaßt. Dabei werden die Substanzen den beiden Ausgangssubstanzen zugeordnet, und analoge Substanzen werden einander gegenübergestellt.

Zunächst bestätigt die Analyse, daß die Hauptreaktion beider Ausgangsverbindungen die intramolekulare Protonenverschiebung zu den Benzhydryllithiumverbindungen 76 und 318 ist (angezeigt durch die Silylverbindungen 314 und 322). Schon bei der kernresonanzspektroskopischen Beobachtung hatte sich jedoch gezeigt, daß ebenso wie bei den Monophenyl-Verbindungen die 1,4-Protonenverschiebung wesentlich schneller abläuft als die 1,5-Protonenverschiebung.

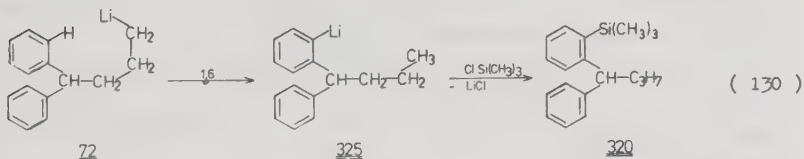
Während über vier Fünftel der Ausgangsverbindung 72 (angezeigt durch 319) während der 13 Minuten zu 76 umgelagert sind (angezeigt durch 314 und 321), ist erst knapp ein Viertel von 305 (angezeigt durch 302) eine 1,5-Protonenverschiebung zu 318 (angezeigt durch 322 und 323) eingegangen. Damit wird die Halbwertszeit von 4,4-Diphenylbutyllithium (72) in einer THF-haltigen Lösung von etwa vier Minuten bestätigt, und für 5,5-Diphenylbutyllithium (305) ergibt sich unter den gleichen Bedingungen etwa eine Halbwertszeit von 32 Minuten.

Während in der kurzen Zeit keine Kernmetallierung der Kohlenwasserstoffe eintritt, werden die beiden durch Umlagerung entstehenden Benzhydryllithium-Verbindungen 76 und 318 offenbar besonders leicht ein zweites Mal metalliert (angezeigt durch die Disilylverbindungen 327 und 323). Anscheinend ist hier der Übergangszustand, der ja durch die Wechselwirkung des Lithiums vom metallisierenden Agens mit dem elektronenreichen Aromaten ⁹⁰⁾ (vergleiche Kapitel 3.4) stabilisiert wird, besonders günstig.

Tabelle 38: Analyse des silylierten Ansatzes von 4,4-Diphenylbutyllithium (72; n = 4) und 5,5-Diphenylpentyllithium (305; n = 5) in deuteriertem Diethylether 13 Minuten nach Zugabe von THF-d₈

Strukturformel	n = 4		n = 5	
	Subst. Nr.	Mol %	Subst. Nr.	Mol %
	<u>313</u>	7,82	<u>301</u>	7,20
	<u>319</u>	5,19	<u>302</u>	32,81
	<u>320</u>	1,00		
	<u>314</u>	29,50	<u>322</u>	9,24
	<u>321</u>	4,69	<u>323</u>	1,49
	<u>315</u>	0,41	<u>324</u>	0,65
Summe		48,61		51,39

Während sonst keinerlei Kernmetallierungsprodukte vorliegen, existieren schon nach der kurzen Zeit zwei Prozent der ursprünglichen Ausgangsverbindungen 4,4-Diphenylbutyllithium (72) in Form eines Kernmetallierungsproduktes (angezeigt durch 320). Obwohl hier noch kein Vergleichspräparat vorliegt, wurde es dem ortho-Metallierungsprodukt 325 zugeordnet. Nur 325 kann nämlich auf intramolekularem Wege durch eine schon beim 4-Phenylbutyllithium (62) (vergleiche Kapitel 6.1.3.2) aufgetretene 1,6-Wasserstoffverschiebung eines ortho-Protons entstehen (Gleichung 130).

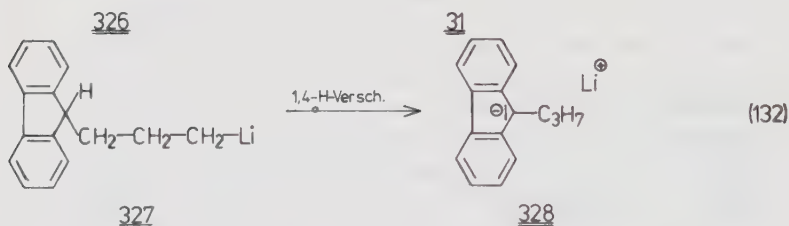
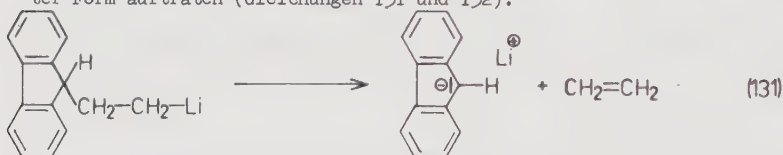


Die beiden Kohlenwasserstoffe 313 und 301 dürften sowohl durch Protolyse als auch auf radikalischem Wege während der Herstellung entstanden sein. Eine Aufteilung kann hier nicht ohne weiteres vorgenommen werden. Wahrscheinlich liegen auch die gaschromatographisch nicht mehr erfassbaren Kopplungsprodukte vor, da die Gesamtausbeute an Ausgangsverbindungen kernresonanzspektroskopisch auf 80 % bestimmt wurde.

6.3.7 Vergleich mit ω -Fluorenylalkyllithium-Verbindungen

In dieser Reihe wurden nur die beiden Ausgangsverbindungen 2-Fluorenylethyllithium (326) und 3-Fluorenylpropyllithium (327) kernresonanzspektroskopisch untersucht um festzustellen, wie sich die noch bessere Stabilisierung des Fluorenylanions bemerkbar macht. Da diese beiden Verbindungen dem 3,3-Diphenylpropyllithium (294) und dem 4,4-Diphenylbutyllithium (72) entsprechen, waren hier die analogen Reaktionen zu erwarten.

Tatsächlich zeigte es sich, daß die gleichen Reaktionen in beschleunigter Form auftraten (Gleichungen 131 und 132).



Das bei -40°C in Diethylether hergestellte 2-Fluorenylethyllithium (326) spaltet schon bei etwa -35°C unter Aufschäumen Ethylen ab (Gleichung 131) wobei die Lösung die rote Farbe des Fluorenyllithiums (31) annimmt. Abbildung 29 zeigt das Kernresonanzspektrum dieser Lösung zwischen 5 und 8 ppm, das eine quantitative Reaktion nach Gleichung (131) erkennen läßt.

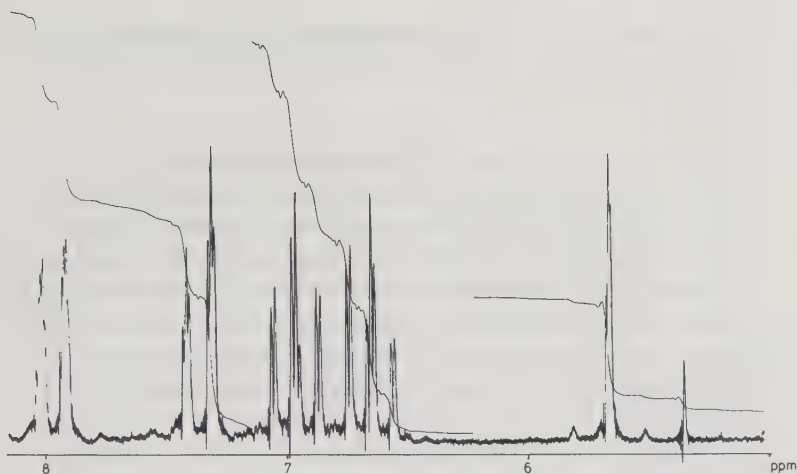
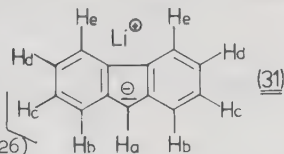


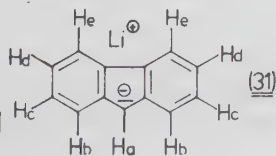
Abbildung 29: Kernresonanzspektrum des in Diethylether aus der Ethenabspaltung von 2-Fluorenylethyllithium (326)



In Tabelle 39 erfolgt die Zuordnung der Signale.

Protonen	Chem.Verschiebung [ppm]	Multiplizität	Kopplungskonstante [Hz]
H _a	5,69	s	J _{a,b} = 1,0
H _b	7,38	d	J _{b,c} = 8,2; J _{b,d} = 1,1
H _c	6,98	t	J _{c,d} = 6,6; J _{c,e} = 1,2
H _d	6,67	t	J _{d,e} = 7,8
H _e	7,98	d	
CH ₂ -CH ₂	5,37	s	

Tabelle 39: Zuordnung der Signale von in Diethylether aus Abb.29



In der Literatur ¹²⁹⁾ ist das NMR-Spektrum von 31 ebenfalls berichtet, jedoch mit einer wesentlich schlechteren Auflösung und ohne Kopplungskonstanten.

Auch die etherische Lösung von 3-Fluorenylpropyllithium ³²⁷⁾ färbt sich oberhalb von -30°C sofort tiefrot. Dabei findet jedoch keine Gasentwicklung statt. Das Kernresonanzspektrum der roten Lösung zeigt Ähnlichkeit mit dem des Fluorenyllithiums (31) aus Abbildung 29. Dabei fehlen jedoch die Signale des Ethylens und des Protons H_a völlig. Zusätzlich sind Signale eines unmetallierten Fluorenylsystems im Spektrum enthalten. Diese Fakten entsprechen einer schnellen 1,4-Protonenverschiebung in etherischer Lösung nach Gleichung (132).

6.3.8 Zusammenfassung der Ergebnisse bei den ω, ω -Diphenyl-alkyllithiumverbindungen

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß sowohl die intramolekulare 1,4- wie auch die intramolekulare 1,5-Protonenverschiebung bei den Diphenylsystemen nach Aktivierung mit THF sehr schnell abläuft. Für 4,4-Diphenylbutyllithium (72) ergibt sich eine Halbwertszeit von vier Minuten, und 5,5-Diphenylpentyllithium (305) hat etwa nach einer halben Stunde zur Hälfte umgelagert. Damit erweist sich auch hier wieder die 1,4-Wasserstoffverschiebung als die bei weitem schnellste. Trotzdem kann 5,5-Diphenylpentyllithium (305) auch noch in reinem Diethylether- d_{10} mit einer Halbwertszeit von etwa zweieinhalb Tagen (25 % reagieren auf anderem Weg) zur Benzhydryllithiumverbindung 318 umlagern. Beim 3-Fluorenylpropyllithium (327), das dem 4,4-Diphenylbutyllithium (72) ähnlich ist, läuft die 1,4-Protonenverschiebung auch in Diethylether wegen der noch besseren Stabilisierung des Umlagerungsproduktes sogar innerhalb von wenigen Minuten vollständig ab.

Durch den Einsatz eines äquimolaren Gemisches aus spezifisch deuteriertem 4,4-Diphenylbutyllithium (71) und undeuteriertem 4,4-Diphenylbutyllithium (72) gelang schließlich auch der ganz exakte Nachweis einer intramolekularen Reaktion. Sowohl das Wasserstoffatom als auch das Deuteriumatom wanderten nur innerhalb des Moleküls, wobei die deuterierte Verbindung wegen des Isotopeneffektes etwas langsamer umlagerte.

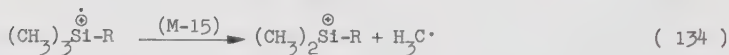
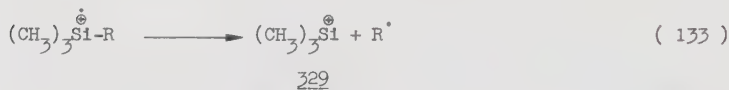
Eine 1,3-Protonenverschiebung trat dagegen auch bei zwei stabilisierenden Phenylgruppen nicht ein. Statt dessen spaltete sich sehr rasch Ethylen ab unter Bildung des stabilen Benzhydryllithiums (295).

Eine 1, ω -Phenylwanderung nach Grovenstein und Zimmerman, die ursprünglich als Konkurrenzreaktion für möglich gehalten wurde (Gleichung 121), ließ sich jedoch bei keinem der Ansätze nachweisen.

6.4 Zusammenhänge zwischen der Struktur der auftretenden Verbindungen und der charakteristischen Bruchstückbildung im Massenspektrometer

Das massenspektroskopische Zerfallsschema der Phenylalkane ist schon sehr gut erforscht ¹³⁰⁾. Bei den monosubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen tritt dabei das Tropyliumion mit $m/e = 91$ fast immer als Basispeak auf. Da die Hauptfragmentierung der Alkylbenzole immer in Benzylstellung erfolgt, ist die Stellung der Phenylgruppe in der Kohlenwasserstoffkette dem Massenspektrum sehr leicht zu entnehmen.

Der massenspektroskopische Zerfall von Silylverbindungen ist dagegen bisher noch wenig untersucht. Es ist jedoch bekannt ¹³¹⁾, daß Trimethylsilyl-Verbindungen fast immer als Basispeak das sehr stabile Trimethylsilikoniumion 329 mit der Masse 73 bilden (Gleichung 133). Ein weiteres Silikoniumion entsteht durch Abspaltung einer Methylgruppe (M-15) nach Gleichung (134). Dessen Intensität ist allerdings meist geringer, da die Bildung des dabei abgespaltenen Methylradikals energetisch ungünstiger ist als die Bildung eines Alkylradikals.



Der Molekülpeak selbst hat oft nur eine relativ geringe Intensität.

Über die Silylderivate 93, 183 und 102 der drei Ausgangsverbindungen 2-Phenylethyllithium (60), 3-Phenylpropyllithium (44) und 4-Phenylbutyllithium (62) existieren auch schon massenspektroskopische Untersuchungen ^{132, 133)}. Am Beispiel des Massenspektrums von 1-Trimethylsilyl-2-phenylethan (93) in Abbildung 30 soll kurz auf die wichtigsten Zerfallswege dieser Verbindungsklasse eingegangen werden.

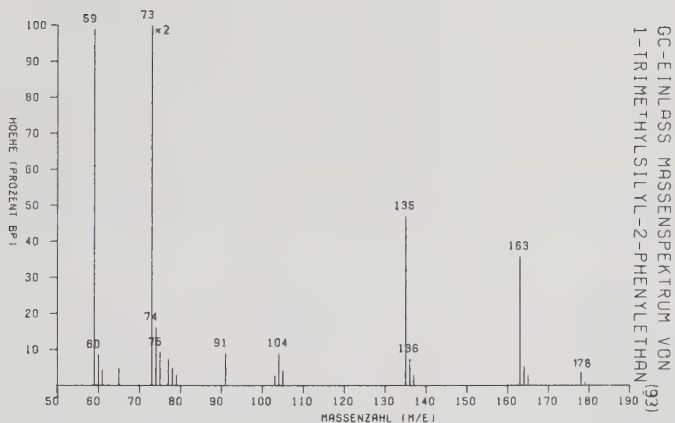


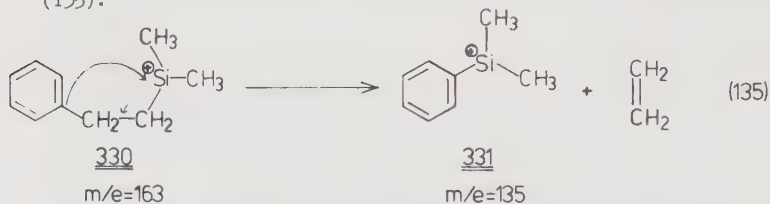
Abb. 30: Massenspektrum des 1-Trimethylsilyl-2-phenylethans(93) bei 70eV

GC-EINLASS MASSENSPEKTRUM VON
1-TRIMETHYLSILYL-2-PHENYLETHAN (93)

MASSENZAHL	PROZENT	MASSENZAHL	PROZENT	MASSENZAHL	PROZENT
73.0	200.0	60.0	8.5	178.0	3.8
59.0	48.9	136.0	7.4	157.0	2.4
135.0	47.2	77.0	7.4	79.0	2.9
163.0	56.0	164.0	5.4	165.0	2.7
74.0	16.2	78.0	4.9	103.0	2.7
75.0	9.2	65.0	4.9	174.0	.9
104.0	9.0	61.0	4.5	160.0	.4
91.0	9.0	105.0	4.0		

Tabelle 40: Intensitäten des Massenspektrums von 93 (Abbildung 30) bezogen auf den Basispeak mit der Masse 73 = 200 %

Die Hauptfragmentierung besteht auch hier in der Spaltung der C-Si-Bindung nach den Gleichungen (133) und (134) unter Bildung der Silikoniumionen mit der Masse 73 (329) oder 163 (330). Zusätzlich entsteht hier aber das charakteristische Ion 331 mit der Masse 135, das für Phenylverbindungen mit der Trimethylsilyl-Gruppe in der Seitenkette typisch ist. 331 entsteht durch Wanderung der elektronenreichen Phenylgruppe von 330 zum positiv geladenen Silizium unter gleichzeitiger Abspaltung von Ethylen nach Gleichung (135).



Das Ion 331 tritt ebenso bei den höheren Homologen von 93 unter Bildung der entsprechenden Cycloalkane auf, mit steigender Kettenlänge wird die Intensität von 331 jedoch immer geringer. Abbildung 31 enthält das Massenspektrum des bisher noch nicht veröffentlichten 1-Trimethylsilyl-5-phenylpentans (221).

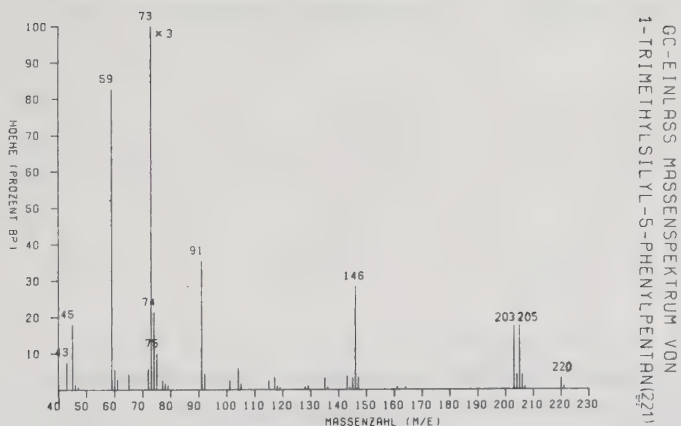


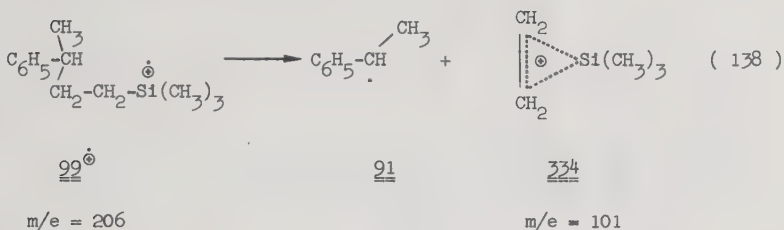
Abbildung 31: Massenspektrum des 1-Trimethylsilyl-5-phenylpentans (221) bei 70 eV

GC-EINLASS MASSENSPEKTRUM VON
1-TRIMETHYLSILYL-5-PHENYLPENTAN(221)

MASSENZAHL	PROZENT	MASSENZAHL	PROZENT	MASSENZAHL	PROZENT
73.0	300.0	65.0	4.3	79.0	1.2
59.0	62.7	206.0	4.2	129.0	1.0
41.0	35.4	145.0	3.7	118.0	1.0
146.0	28.3	147.0	3.4	221.0	.9
74.0	21.3	117.0	3.3	207.0	.9
49.0	17.9	270.0	3.2	161.0	.8
205.0	17.7	145.0	3.2	128.0	.8
203.0	17.5	135.0	3.2	47.0	.8
75.0	9.9	61.0	2.8	104.0	.7
48.0	7.6	77.0	2.6	136.0	.7
148.0	5.4	101.0	2.5	119.0	.6
72.0	5.7	115.0	2.5	144.0	.6
60.0	5.3	78.0	1.7	222.0	.4
204.0	4.3	105.0	1.7		
92.0	4.3	46.0	1.4		

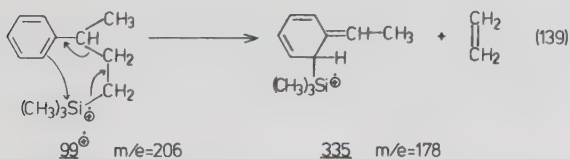
Tabelle 41: Intensitäten des Massenspektrums von 221 (Abb. 31) bezogen auf den Basispeak mit der Masse 73 = 300 %

besondere Stabilität dieses Ions 334 mit der Masse 101 darin begründet, daß sich hier ein Silikoniumion bilden kann, das in der Struktur den Olah'schen ¹³⁴⁾ nichtklassischen Carbokationen entspricht (vergleiche Gleichung 138).



Bei den Ansätzen, bei denen deuteriertes Ethylen eingelagert wurde, tritt statt dessen das vierfach deuterierte Ion 334-d₄ mit der Masse 105 auf.

Zusätzlich ist bei diesen Verbindungen mit zwei Methyleneinheiten zwischen Benzyl- und Silylgruppe die Abspaltung von Ethylen nach Gleichung (139) ein wichtiger Fragmentierungsweg.



In Abbildung 32 ist das Massenspektrum von 1-Trimethylsilyl-3-phenylbutan (99) abgebildet, bei dem sich alle erwähnten Fragmentierungen nachvollziehen lassen.

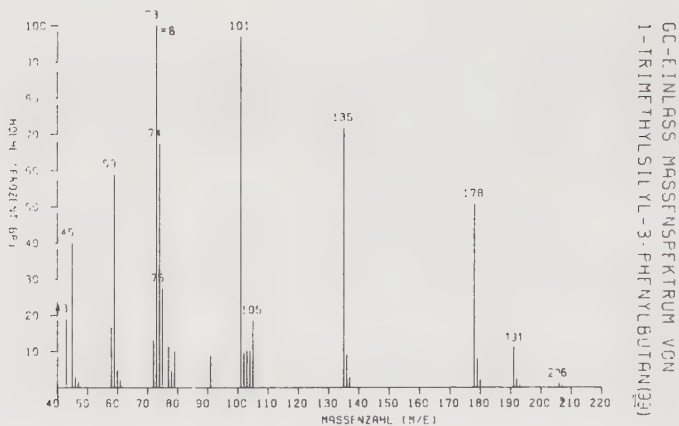


Abbildung 32: Massenspektrum von 1-Trimethylsilyl-3-phenylbutan (99) bei 70 eV

GC-EINLASS MASSENSPEKTRUM VON
1-TRIMETHYLSILYL-3-PHENYLBUTAN (99)

MASSENZAH	PROZENT	MASSENZAH	PROZENT	MASSENZAH	PROZENT
73.0	100.0	72.0	13.1	78.0	4.6
101.0	96.8	191.0	11.4	137.0	2.4
135.0	71.6	77.0	11.4	46.0	2.9
74.0	67.4	103.0	10.3	192.0	2.4
59.0	58.9	104.0	10.1	180.0	2.1
178.0	50.5	79.0	10.1	61.0	2.1
45.0	46.0	102.0	9.7	47.0	1.6
75.0	27.4	136.0	9.3	206.0	1.3
43.0	18.9	91.0	8.6	193.0	.7
105.0	18.5	179.0	8.0	207.0	.5
59.0	16.8	60.0	4.8	208.0	.1

Tabelle 42: Intensitäten des Massenspektrums von 99 (Abb. 32) bezogen auf den Basispeak mit der Masse $\underline{73} = 800 \%$

Verbindungen mit der Trimethylsilylgruppe in Benzylstellung sind dadurch charakterisiert, daß die Intensität des Silikoniumions (M-15), das sich durch Abspaltung einer Methylgruppe vom Silizium bildet, noch unter der Intensität des Molekülions liegt. Die Bildung des Trimethylsilikoniumions (329) mit der Masse 73 ist hier sehr viel günstiger, da dabei gleichzeitig ein stabiles Benzylradikal entsteht (z.B. Gleichung 140).

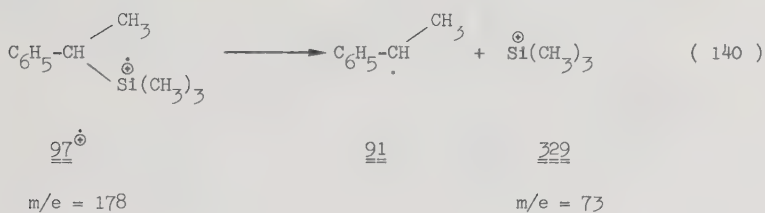
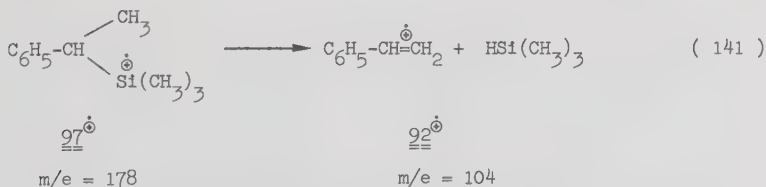


Abbildung 33 enthält das Massenspektrum des 1-Trimethylsilyl-1-phenylethans (97).

Auch bei allen benzylsilylierten Verbindungen tritt wieder das Ion 331 mit der Masse 135 aus Gleichung (135) auf. Außerdem entstehen hier jeweils die mit dem Phenylring konjugierten Olefine durch Abspaltung von Trimethylsilan (z.B. Gleichung 141).



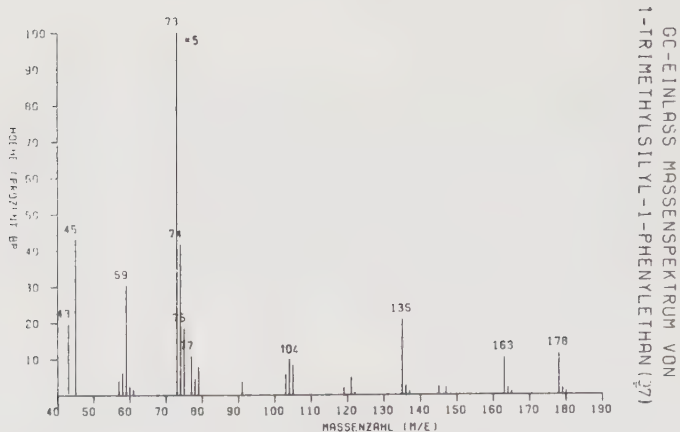


Abbildung 33: Massenspektrum des 1-Trimethylsilyl-1-phenylethans (97) bei 70 eV

GC-EINLASS MASSENSPEKTRUM VON
1-TRIMETHYLSILYL-1-PHENYLETHAN (97)

MASSENZAHLE	PROZENT	MASSENZAHLE	PROZENT	MASSENZAHLE	PROZENT	MASSENZAHLE	PROZENT
45.0	50.0	105.0	8.5	179.0	2.1		
59.0	30.0	149.0	1.0	180.0	2.1		
73.0	100.0	163.0	15.0				
75.0	20.0	178.0	18.0				
106.0	15.0						
135.0	25.0						
163.0	15.0						
178.0	18.0						

Tabelle 43: Intensitäten des Massenspektrums von 97 (Abb. 33) bezogen auf den Basispeak mit der Masse 73=500 %

Verbindungen mit der Trimethylsilylgruppe am Kern sind dagegen dadurch charakterisiert, daß das Trimethylsilikonium-Ion 339 mit der Masse 73 hier nicht als Basispeak auftritt. Der Zerfall analog Gleichung (140) ist in diesem Fall ungünstig, da gleichzeitig ein instabiles Phenylradikal entsteht.

Meta- und para-Verbindungen sind massenspektroskopisch praktisch nicht zu unterscheiden und zeigen als Basispeak das Silikonium-ion (M-15), das sich durch Abspaltung eines Alkylradikals aus dem Molekülion bildet (z.B. 336 in Gleichung 142).

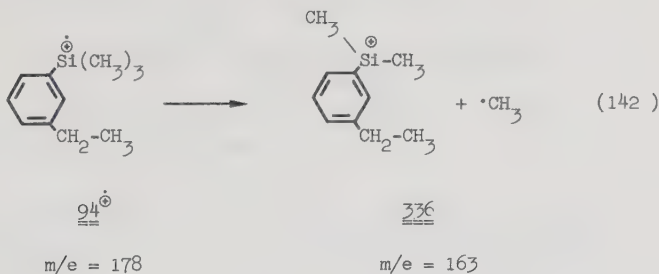


Abbildung 34 zeigt das Massenspektrum des meta-Trimethylsilylethylbenzols (94).

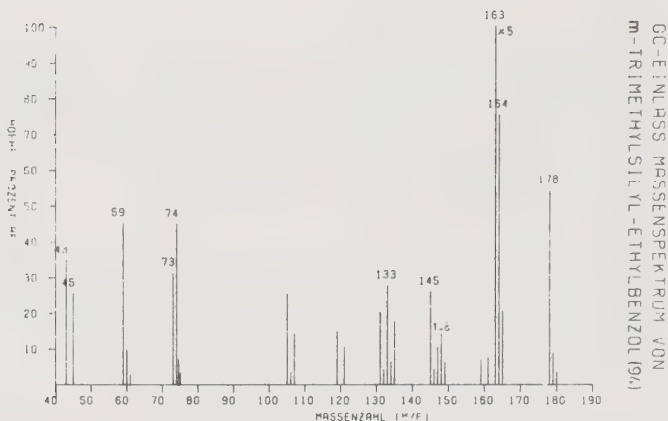


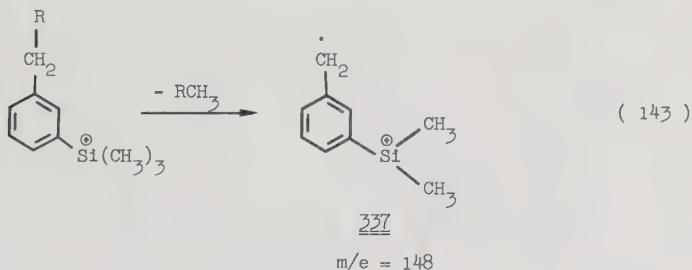
Abbildung 34: Massenspektrum des meta-Trimethylsilyl-ethylbenzols (94) bei 70 eV

GC-EINLASS MASSENSPEKTRUM VON
M-TRIMETHYLSILYL-ETHYLBENZOL (94)

MASSENZAHL	RELATIVE INTENSITÄT	MASSENZAHL	PROZENT	MASSENZAHL	PROZENT
163.0	500.0	165.0	20.7	159.0	7.1
164.0	75.0	181.0	20.4	74.5	7.1
166.0	58.4	135.0	17.9	149.0	6.4
167.0	45.4	114.0	15.0	134.0	6.4
74.0	45.0	146.0	14.3	146.0	4.6
43.0	35.0	107.0	14.3	132.0	4.3
75.0	31.0	147.0	10.7	180.0	3.6
154.0	27.9	121.0	10.7	106.0	3.6
145.0	26.1	140.0	10.0	75.0	3.6
45.0	25.7	179.0	9.6	61.0	2.9
105.0	25.0	161.0	7.9		

Tabelle 44: Intensitäten des Massenspektrums von 94 (Abbildung 34) bezogen auf den Basispeak mit der Masse 163 = 500 %

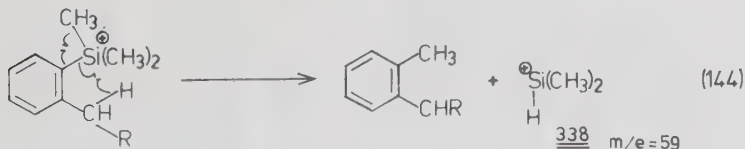
Außerdem bildet sich bei allen meta- und para-Silylverbindungen - vor allem bei Verbindungen mit einer Seitenkette von mehr als zwei Kohlenstoffatomen - das Ion 337 mit der Masse 148. Die Entstehung läßt sich mit einer Reaktion nach Gleichung (143) erklären.



Auch das entsprechende doppelt geladene Ion mit $m/e = 74$ tritt im Massenspektrum (vergl. Abbildung 34) deutlich auf.

Bei den entsprechenden ortho-Verbindungen tritt dagegen das Dimethylsilikonium-Ion 338 mit der Masse 59 sehr intensiv auf und ist häufig der Basispeak.

Möglicherweise findet hier durch die Übertragung eines benzyllischen Wasserstoffs vom orthoständigen Rest ein Zerfall in 338 und ein Benzylradikal nach Gleichung (144) statt.



In Abbildung 35 ist das Massenspektrum des ortho-Trimethylsilyl-ethylbenzols (96) dargestellt.

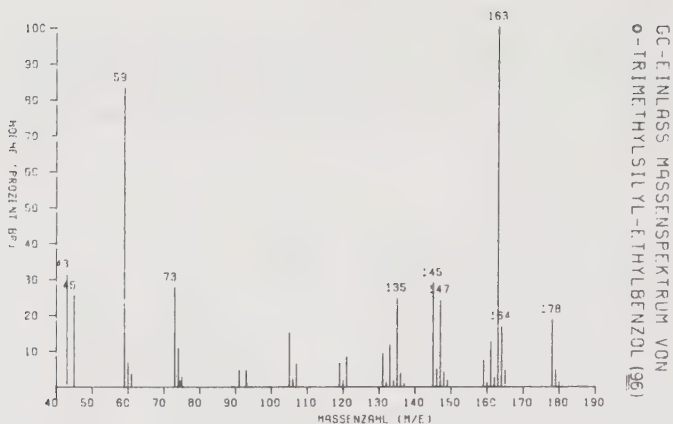


Abbildung 35: Massenspektrum des ortho-Trimethylsilyl-ethylbenzols (96) bei 70 eV

GC-EINLASS MASSENSPEKTRUM VON
o-TRIMETHYLSILYL-ETHYLBENZOL (96)

MASSENZAHLE	PROZENT BP	MASSENZAHLE	PROZENT BP	MASSENZAHLE	PROZENT BP
103.0	100.0	131.0	4.5	61.0	3.7
59.0	55.8	121.0	0.3	75.0	2.8
73.0	31.5	159.0	7.5	102.0	2.6
105.0	29.0	60.0	0.9	106.0	2.2
78.0	27.6	119.0	6.7	149.0	1.9
65.0	25.5	107.0	6.5	120.0	1.9
155.0	20.7	146.0	5.0	74.5	1.9
147.0	20.5	179.0	4.7	156.0	1.7
179.0	18.7	165.0	4.6	136.0	1.4
104.0	16.0	95.0	4.6	180.0	1.3
105.0	15.2	95.0	4.6	160.0	1.2
161.0	12.5	91.0	4.6	137.0	.9
154.0	11.7	140.0	4.2		
74.0	10.8	156.0	3.9		

Tabelle 45: Intensitäten des Massenspektrums von 96 (Abb. 35) bezogen auf den Basispeak mit der Masse 163 = 100 %

Ein Massenpeak mit $m/e = 148$ (337 aus Gleichung 143) tritt hier nicht auf. Dagegen ist bei allen ortho-Verbindungen ein Peak mit der Masse 164 vorhanden, der dem Molekulargewicht von Benzyl-trimethylsilan entspricht.

Außer den im Massenspektrum praktisch identischen meta- und para-Stellungsisomeren sind somit sämtliche auftretenden trimethylsilyl-substituierten Alkylbenzole an Hand der Massenspektren unterscheidbar.

7. Diskussion der gesamten Ergebnisse in Bezug auf die intramolekulare Protonenverschiebung

7.1 Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Protonenverschiebung

Auf mögliche Lösungsmiteleinflüsse bei Reaktionen von metallorganischen Verbindungen wurde ja schon in Kapitel 2.2 eingegangen. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Protonenverschiebung stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Während in Diethylether nur stark stabilisierte Umlagerungsprodukte durch Protonenverschiebung entstehen, kann durch Aktivierung mit THF die Protonenverschiebung auch bei den Monophenylverbindungen erreicht werden. Eine Aktivierung mit TMEDA hat sich als weniger vorteilhaft erwiesen, da hier auch die intermolekulare Metallierung schon stark zum Zuge kommt.

Während der Einfluß der Temperatur sich wie erwartet in einer höheren Umlagerungsgeschwindigkeit äußert, ist der Einfluß der Verdünnung noch nicht ganz geklärt. Eine höhere Verdünnung scheint sich jedoch zu einer - wenn auch nicht entscheidenden - Erhöhung der Verschiebungsgeschwindigkeit zu führen.

7.2 Einfluß der Kettenlänge n auf die Protonenverschiebung

Unabhängig von den stabilisierenden Gruppen der eingesetzten Verbindungen zeigt es sich, daß die 1,4-Protonenverschiebung über vier Kohlenstoffatome einer gesättigten Kohlenwasserstoffkette die geringste Energiebarriere besitzt. Die entsprechende 1,5-Protonenverschiebung über fünf Kohlenstoffatome zeigt dagegen eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Hinweise aus der Literatur auf eine entsprechende 1,3-Protonenverschiebung bestätigen sich dagegen nicht. Bei keiner der Ausgangsverbindungen konnten Bedingungen gefunden werden, die zu einer solchen Umlagerung führten. Offenbar reicht hier ebenso wie bei der Verschiebung über zwei Kohlenstoffatome die Länge der Kette nicht aus, um einen Angriff von der Rückseite des Protons zu erreichen.

Auch eine Protonenverschiebung über mehr als fünf Kohlenstoffatome scheint wiederum so langsam abzulaufen, daß diese intra-molekulare Protonenverschiebung sich in der Geschwindigkeit nicht mehr von der intermolekularen Metallierung unterscheidet.

Eine andere Sachlage ergibt sich, wenn sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome an der Umlagerung beteiligt sind. So kann die bei den ω -Phenylalkyllithiumverbindung auftretende Verschiebung des ortho-Protons wegen der 120° Winkel am Aromaten nur über 5 und 6 Atome erfolgen: Eine 1,4-Protonenverschiebung tritt hier dagegen nicht ein. In Tabelle 30 sind die jeweiligen Konformationen der Ausgangsverbindungen bei der Protonenverschiebung abgebildet.

7.3 Einfluß der stabilisierenden Gruppen auf die Protonenverschiebung

Es hat sich ganz deutlich gezeigt, daß die Stabilisierung der entstehenden lithiumorganischen Verbindung einen entscheidenden Einfluß auf die Geschwindigkeit der Protonenverschiebung hat. Es genügt jedoch schon die Differenz zwischen der Stabilität von Alkyl- und Aryllithiumverbindungen, um eine langsame intramolekulare Protonenverschiebung zu erreichen.

Eine Stabilisierung durch eine Phenylgruppe reicht dagegen schon aus, um die intramolekulare Protonenverschiebung zur eindeutigen Hauptreaktion werden zu lassen.

Eine Silylgruppe stabilisiert nach den Ergebnissen nur dann ausreichend, wenn das entstehende Carbanion primär ist, d.h. nicht durch eine zusätzliche Alkylgruppe destabilisiert wird. Bei den ω -Trimethylsilyl-alkyllithium-Verbindungen findet deswegen von den beiden möglichen Protonenverschiebungen (Gleichungen 112 und 113) nur diejenige statt, bei der das Proton von einer der Methylgruppen stammt (Gleichung 112).

Beim Übergang auf die Diphenylverbindungen zeigt sich wiederum eine starke Beschleunigung der Umlagerung, so daß hier auch Diethylether als Lösungsmittel zur Aktivierung ausreicht. Wenn bei der Umlagerung schließlich das noch stärker stabilisierte Fluorenlysystem entstehen kann, so erfolgt die Protonenverschiebung auch in Diethylether innerhalb einer Minute vollständig.

Um einen Überblick über die unterschiedlichen Reaktionszeiten zu haben, sind die Halbwertszeiten der verschiedenen Ausgangsverbindungen in Tabelle 45 zusammengestellt.

Tabelle 45: Halbwertszeiten der Ausgangsverbindungen für 1,4- und 1,5-Protonenverschiebungen in Abhängigkeit von den stabilisierenden Gruppen

Stabilisierende Gruppen	1,4-Protonenverschiebung			1,5-Protonenverschiebung		
	Subst. Nr.	Halbwertszeit		Subst. Nr.	Halbwertszeit	
		in Et ₂ O	bei THF-d ₈ -Zusatz		in Et ₂ O	bei THF-d ₈ -Zusatz
1 x Fluorenyl	<u>327</u>	1 Min	-			
2 x Phenyl	<u>72</u>	-	4 Min	<u>305</u>	60 Std.	32 Min.
1 x Phenyl	<u>62</u>	-	5 Std.	<u>166</u>	-	29 Std.
1 x Trimethylsilyl				<u>278</u>	ca. 240 Std.	24 Std.

7.4

Beweise für den intramolekularen Verlauf

Der intramolekulare Verlauf der gefundenen Protonenverschiebungen wurde auf verschiedenen Wegen bewiesen.

Bei den Monophenylverbindungen gelang es, den Anteil an intermolekularer Metallierung bei der Entstehung der Benzylolithiumverbindungen durch Vergleich mit den Kernmetallierungsprodukten festzulegen. Lag der Anteil an Benzylolithiumverbindung deutlich über diesem Verhältniswert, dann war das der Beteiligung einer intramolekularen Protonenverschiebung zuzuschreiben.

Bei den Trimethylsilylverbindungen war ein solcher interner Vergleich nicht möglich. Der Anteil an intermolekularer Metallierung wurde deswegen bestimmt, indem man soviel Tetramethylsilan zusetzte, daß bei rein intermolekularer Metallierung TMS zum gleichen Prozentsatz metalliert werden müßte. Ein erhöhter Anteil an ummetalliertem Ausgangsprodukt konnte so wieder mit einer intramolekularen Protonenverschiebung erklärt werden. Beim 4,4-Diphenylbutyllithium (72) gelang es schließlich, durch Zusatz von 50 % des spezifisch deuterierten 4,4-Diphenylbutyllithium (71), die Wanderung des Benzhydryl-Wasserstoffs zu einem anderen Ausgangsmolekül völlig auszumessen. Es konnten hier keine Hinweise auf eine intermolekulare Ummetallierung gefunden werden.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Alle Arbeiten mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (99,996 %, Messer-Griesheim) durchgeführt, das mit wasserstoffbeladenem Kupferkatalysator (BTS-Katalysator, BASF), Silikagel und Molekularsieb 4 Å (Merck) nachgereinigt wurde. Etherische Lösungsmittel wurden durch adsorptive Filtration an basischem Aluminiumoxid (Merck) von Peroxiden und Verunreinigungen befreit ¹³⁵⁾. Sie wurden über Natriumalanat in einer Argonatmosphäre aufbewahrt und vor der Verwendung frisch destilliert. Benzol und Cyclohexan wurden mit Oleum thiophen- bzw. alkenfrei gewaschen und über Natriumsand bis zur positiven Benzophenonreaktion erhitzt. Die destillierten Lösungsmittel wurden anschließend über Natriumpulver in einer Argonatmosphäre aufbewahrt.

Die Einzelteile der Glasapparaturen wurden etwa 20 Stunden bei 150 ° getrocknet und nach dem Zusammenbau im Argonstrom abgekühlt. Anschließend wurden die Apparaturen etwa achtmal evakuiert und mit Argon gespült.

Die 80 MHz-¹H-NMR-Spektren wurden von mir an einem WP 80-CW und die 15,08 MHz ¹³C-NMR-Spektren an einem WP 60 (beide Geräte Brucker AG, Karlsruhe) aufgenommen.

Die Massenspektren wurden an einem MAT 112 (Varian MAT, Bremen) gemessen. Für GC-MS-Analysen war es mit einem Gaschromatographen für Kapillarsäulen in offener Kopplung verbunden. Frau Kahle, GH Siegen möchte ich für die Aufnahme der Massenspektren danken. Das Programm, mit dessen Hilfe die abgebildeten Massenspektren (Abb. 30-35) aufgezeichnet wurden, verdanke ich Herrn Dr. Stumpe.

Zur gaschromatographischen Analytik wurde ein Gaschromatograph L 350 (Siemens, Karlsruhe) mit FI-Detektor verwendet, der mit einem elektronischen Rechnerintegrator Autolab I (Spectra Physics, Santa Clara, Calif., USA) verbunden war. Der Siemens L 350 ist ein Kapillarsäulengerät, bei dem folgende Glaskapillaren (WCOT Säulen; WGA, Griesheim) eingesetzt wurden:

Silicon	OV-101	30 m
Ucon	75 H 90 000	25 m
WG 11		30 m

Für analytische Probleme wurde meist ein Temperaturprogramm mit 4 Minuten isothermer Vorheizzeit bei 80° - 180° C und anschließender Erhöhung der Säulentemperatur auf 220° C (OV 101: 250° C) mit einem Gradienten von 8° C/Min. durchgeführt.

Für die Entwicklung der in der Arbeit verwendeten Photographien bin ich Frau Kahle zu Dank verpflichtet.

8.2 Quantitative gaschromatographische Analytik

Durch die Wahl des geeigneten Programms ist es möglich, vom elektronischen Integrator die korrekten Flächen aller Peaks im Chromatogramm zu erhalten. Dabei können die Flächen der Lösungsmittelpeaks und anderer Verunreinigungen (z.B. $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$) die nach ihrem Massenspektrum nichts mit der Ausgangsverbindung zu tun haben, eliminiert werden.

Die Flächen der Substanzpeaks, bei denen eine Vergleichssubstanz vorlag (in den Tabellen durch + charakterisiert), wurden dann mit den ermittelten (Benzol als Vergleichssubstanz) stoffspezifischen Korrekturfaktoren ¹³⁵⁾ multipliziert und schließlich auf Molprozent umgerechnet. Die Korrekturfaktoren der Verbindungen, von denen keine Vergleichssubstanz existiert, wurden mit Hilfe von ähnlichen Substanzen abgeschätzt.

Bei den meisten Ansätzen wurden alle Verbindungen mit einer Konzentration von mehr als 0,1 Flächenprozent berücksichtigt und aufgeklärt. Peaks von mehr als einem Prozent wurden jedoch grundsätzlich nicht unterschlagen. Die Peakfläche aller nicht berücksichtigten Verbindungen lag meist unter einem Prozent, jedoch nie über acht Prozent.

Um einen Anhaltspunkt für den Fehler der angegebenen Werte bei der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme zu haben, wurden bei einigen Proben die Ergebnisse von verschiedenen Tagen miteinander verglichen.

Bei einer Auswertung ¹³⁶⁾ der dabei auftretenden Abweichungen ergab sich für die meisten Peaks ein möglicher Fehler zwischen 1 und 2 %. Bei sehr kleinen Peaks oder bei Peaks mit starkem Tailing kann der Fehler jedoch über 20 % ausmachen.

Dazu kommen noch die Fehler bei den Korrekturfaktoren, die bei einer Abschätzung ebenfalls 20 % leicht erreichen können. Die ermittelten stoffspezifischen Korrekturfaktoren zeigten jedoch nur eine Standardabweichung zwischen einem und fünf Prozent.

8.3 Darstellung der Vorstufen für die eingesetzten lithium-organischen Verbindungen

8.3.1 Vorstufen der primären Lithiumorganyle

2-Phenylethylbromid (EGA) und 3-Phenylpropylbromid (Merck) waren im Handel erhältlich und konnten nach der Destillation eingesetzt werden. Alle übrigen primären Ausgangsbromide wurden aus den entsprechenden Alkoholen mit Hilfe von Phosphortribromid hergestellt. Deswegen wird für die Herstellung der Bromide eine allgemeine Arbeitsvorschrift gegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bromierung primärer Alkohole ¹³⁷⁾

In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr werden unter Eiskühlung und Rühren zu einer Lösung von 1 Mol des entsprechenden Alkohols und 2 ml absolutem Pyridin in ca. 500 ml absolutem Benzol 0,4 Mol Phosphortribromid zuge- tropft. Nach einstündigem Stehen bei Raumtemperatur wird die Lösung drei bis sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf Eis gegossen. Nach dem Abtrennen und Trocknen der organischen Phase zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt das Produkt durch Destillation oder Umkristallisieren.

4-Phenylbutylbromid (192)

a) 4-Phenylbutanol (212)

wurde durch Reduktion von 4-Phenylbuttersäure (Aldrich) mit Lithium-
alanat nach einer allgemeinen Literaturvorschrift ¹³⁸⁾ hergestellt.

Ansatz:	28,0 g (170 mMol)	4-Phenylbuttersäure
	6,6 g (172 mMol)	Lithiumalanat
Reinausbeute:	20,1 g (134 mMol),	entspr. 79 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

farbloses Öl: $Kp_{13} = 136 - 137\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹³⁹): $Kp_{12} = 134 - 135\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Reinheit (GC): 99,9 %

¹H-NMR-Daten siehe ¹⁰⁰)

b) 4-Phenylbutylbromid (192)

wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus 4-Phenylbutanol (212) hergestellt.

Ansatz: 19,0 g (127 mMol) 4-Phenylbutanol (212)

13,8 g (51 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute: 21,0 g (77 mMol), entspr. 61 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Flüssigkeit, die sich nach einigen Tagen leicht gelb färbt

$Kp_{12} = 133 - 134\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹⁴⁰): $Kp_{12} = 133\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Reinheit (GC): 99,9 %

¹H-NMR-Daten siehe ¹⁰⁰)

5-Phenylpentylbromid

wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus 5-Phenylpentanol (236) (Fluka) hergestellt.

Ansatz: 40,0 g (244 mMol) 5-Phenylpentanol (236)

26,3 g (97 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute: 36,5 g (161 mMol) entspr. 66 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

farbloses Öl, färbt sich nach einigen Tagen leicht gelblich;

$Kp_{0,05} = 87 - 88\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹⁴¹) $Kp_{0,01} = 83 - 84\text{ }^{\circ}\text{C}$);

Reinheit (GC): 99,9 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ ArH	=	7,27 ppm (s, 5H)
δ CH ₂ Br	=	3,31 ppm (t, J = 6,5 Hz, 2H)
δ Ar-CH ₂	=	2,58 ppm (t, J = 7,1 Hz, 2H)
δ C-(CH ₂) ₃ -C	=	2,04 - 1,20 ppm (m, 6H)

3,3-Diphenylpropylbromid (293)

a) 3,3-Diphenylpropanol (303)

wurde durch Reduktion von 3,3-Diphenylpropionsäure (EGA) mit Lithiumalanat nach einer allgemeinen Literaturvorschrift ¹³⁸⁾ hergestellt.

Ansatz: 25,0 g (101 mMol) 3,3-Diphenylpropionsäure

3,8 g (100 mMol) Lithiumalanat

Reinausbeute: 19,1 g (90 mMol) entspr. 81 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

farblose, viskose Flüssigkeit;

$K_{p_{0,01}} = 132^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹⁴²⁾ $K_{p_{10}} = 185^{\circ}\text{C}$)

Reinheit (GC): 98,2 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

$\delta_{\text{ArH}} = 7,24 \text{ ppm (s, 10 H)}$

$\delta_{\text{CH}} = 3,98 \text{ ppm (t, J = 7,8 Hz, 1 H)}$

$\delta_{\text{OH}} = 3,66 \text{ ppm (s, 1H)}$

$\delta_{\text{CH}_2\text{-O}} = 3,53 \text{ ppm (t, J = 6,3 Hz, 2 H)}$

$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}} = 2,28 \text{ ppm (m, 2 H)}$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J (%B)	m/e	J (%B)	m/e	J (%B)	m/e	J (%B)
167	100,0	168	16,4	115	12,3	179	7,2
165	41,0	166	15,9	116	10,8	178	6,1
194	29,5	77	13,9	103	10,6	195	4,9
152	27,4	193	13,9	91	7,4	212	4,4

b) 3,3-Diphenylpropylbromid (293)

wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus 3,3-Diphenylpropanol hergestellt.

Ansatz: 18,0 g (85 mMol) 3,3-Diphenylpropanol (303)

1,3 g (34 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute: 13,5 g (49 mMol) entspr. 58 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle (aus Ethanol); Fp = 45 °C (Lit. ¹⁴²); Fp = 45 °C)

Reinheit (GC): 99,8 %

¹H-NMR-Daten siehe 100)

4,4-Diphenylbutylbromid

a) Benzhydrylmethylether

wurde durch saure Veretherung⁶⁴⁾ mit Methanol/Schwefelsäure aus Benzhydrol (EGA) hergestellt.

Dazu wurden 50 g (272 mMol) Benzhydrol in 200 ml einer Lösung von 6 % konz. Schwefelsäure in absolutem Methanol gegeben. Nachdem die Mischung einen Tag bei Raumtemperatur gerührt wurde, zog man einen großen Teil des Methanols im Vakuum ab. Die restliche Mischung wurde dann auf Eis gegossen und mehrmals mit Ether extrahiert. Schließlich wurden die etherischen Extrakte neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand im Ölpumpen-Vakuum fraktioniert.

Reinausbeute: 49 g (248 mMol) entspr. 91 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

farbloses, viskoses Öl; Kp_{0,05} = 85 °C (Lit. ¹⁴³); Kp₁₂ = 146°-148 °C)

Reinheit (GC): 97 %; ein Teil wurde vor dem Destillieren durch eine Säule mit Aluminiumoxid (Merck) filtriert, um die Reste von Benzhydrol zu entfernen (Laufmittel: Petrolether). Hier konnte eine Reinheit von 99,9 % erreicht werden.

¹H-NMR-Daten vergl. 100)

b) Benzhydryllithium in Diethylether

wurde durch Etherspaltung^{63,64)} von Benzhydrylmethylether mit Lithium hergestellt.

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Magnetriührer, Tropftrichter und

Rückflußkühler wurden unter Argon 200 ml absoluter Diethylether und 4 g (571 mMol) Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG) am Rückfluß erhitzt. Dann wurden 10 ml einer Lösung von 40 g Benzhydrylmethylether (202 mMol) in 140 ml Diethylether zugegeben und einige Kristalle Biphenyl als Katalysator zugesetzt. Schon nach wenigen Minuten entstand die tiefrote Farbe des Benzhydryllithiums. Nun wurde bei weiterem Kochen am Rückfluß langsam die restliche Lösung des Methylethers zugetropft und die Reaktionsmischung noch weitere zwei Stunden am Sieden gehalten.

Ausbeute: 90 % nach dem Kernresonanzspektrum

^1H -NMR-Spektrum: vergl. Abbildung 23

c) Oxetan

wurde nach einer zweistufigen Vorschrift ¹⁴⁴⁾ aus 3-Chlorpropanol (Raschig) hergestellt. Vor der weiteren Verwendung wurde es über Molekularsieb getrocknet.

Ansatz: 200 g (2,116 Mol) 3-Chlorpropanol

Reinausbeute: 27 g (465 mMol) entspr. 22 % d. Th.

Physikalische Eigenschaften:

farblose, leicht verdampfbare Flüssigkeit,

Kp : 47 °C (Lit. ¹⁴⁴⁾: Kp = 47,8 °C)

Reinheit (GC) : 99,2 %

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3);

$\delta_{\text{CH}_2\text{O}} = 4,63 \text{ ppm (t, } J = 7,7 \text{ Hz, 4 H)}$

$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}} = 2,64 \text{ ppm (quint., } J = 7,7 \text{ Hz, 2 H)}$

d) 4,4-Diphenylbutanol

wurde nach einer Analogvorschrift ⁴⁴⁾ aus Benzhydryllithium und Oxetan hergestellt.

Dazu wurde zu der roten etherischen Lösung von Benzhydryllithium (182 mMol) (vergl. b) unter Kühlung mit Eis eine Mischung von

30 ml Diethylether und 12,3 ml (11 g; 190 mMol) Oxetan zugetropft. Dabei nahm die Lösung eine tiefviolette Farbe an. Die Lösung wurde nun etwa 40 Minuten unter Rückfluß erhitzt, bis die intensive Färbung des Benzhydryllithiums völlig verschwunden war. Die leicht gelb gefärbte Reaktionslösung wurde nun unter Eiskühlung vorsichtig hydrolysiert und schließlich angesäuert. Man trennte die etherische Phase ab, etherierte die wässrige Phase zweimal aus und wusch die verunreinigten etherischen Extrakte mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung neutral. Die etherische Lösung wurde über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet, dann filtrierte man das Trockenmittel ab und entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende 4,4-Diphenylbutanol wurde schließlich durch Destillation gereinigt.

Reinausbeute: 29,1 g (129 mMol) entspr. 71 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

sehr viskose, farblose Flüssigkeit;

$K_{p0,1} = 141^{\circ}\text{C}$ (Lit ¹⁴⁵): $K_{p2,5} = 139 - 140^{\circ}\text{C}$

Reinheit (GC): 98,7 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH}	=	7,26 ppm (s, 10 H)
δ_{CH}	=	3,88 ppm (t, J = 7,7 Hz, 1 H)
$\delta_{\text{CH}_2\text{-O}}$	=	3,50 ppm (t, J = 6,3 Hz, 2 H)
δ_{OH}	=	2,42 ppm (s, 1 H)
$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}_2}$	=	1,99 ppm (m, 2 H)
$\delta_{\text{C}_2\text{-CH}_2\text{-C}}$	=	1,43 ppm (m, 2 H)

Massenspektrum (GC - Einlaß):

m/e	J (%)	m/e	J (%)	m/e	J (%)	m/e	J (%)
167	100,0	152	12,5	208	9,0	115	4,1
165	22,9	226	10,4	166	8,5	130	2,5
168	14,6	180	9,8	91	4,6		

e) 4,4-Diphenylbutylbromid

wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus 4,4-Diphenylbutanol hergestellt.

Ansatz: 25,0 g (111 mMol) 4,4-Diphenylbutanol

13,5 g (50 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute: 19,6 g (68 mMol) entspr. 61 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle (aus Ethanol);

Fp = 42 °C (nach zweimaligem Umkristallisieren)
(Lit.¹⁴⁵): Kp₁₁ = 140 - 144 °C)

Reinheit (GC): 99,5 %.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH} = 7,26 ppm (s, 10 H)

δ_{CH} = 3,93 ppm (t, J = 7,8 Hz, 1 H)

δ_{CH₂-Br} = 3,37 ppm (t, J = 6,3 Hz, 2 H)

δ_{C-CH₂-C₂} = 2,18 ppm (m, 2 H)

δ_{C₂-CH₂-C} = 1,78 ppm (m, 2 H)

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{Ar} = 144,7 ppm; 128,6 ppm; 128,0 ppm; 126,4 ppm

δ_{CH} = 50,8 ppm

δ_{C-C₂} = 34,3 ppm

δ_{C-Br} = 33,4 ppm

δ_{C₂-C} = 31,3 ppm

Chemische Verschiebung nach
Inkrementberechnung ¹⁴⁶):

53,5 ppm

37,5 ppm

33,2 ppm

31,1 ppm

1,1,4-Trideuterio - 4,4-diphenylbutylbromid

a) Benzhydrol-d₁

wurde durch Reduktion von Benzophenon mit Lithiumaluminiumdeuterid (Merck, Sharp u. Dohme) nach einer allgemeinen Literaturvorschrift¹³⁸⁾ hergestellt.

Ansatz: 70,0 g (385 mMol) Benzophenon
 4,2 g (100 mMol) Lithiumalanat-d₄
 Reinausbeute: 67,3 g (364 mMol) entspr. 94,5 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle (aus Ligroin);

Fp = 67,5 °C (Lit. ¹⁴⁷): = 68 °C

Reinheit (GC): 99,2 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH} = 7,27 ppm (s, 10 H)

δ_{OH} = 3,22 ppm (s, 1 H)

b) Benzhydryllithium-d₁ in Diethylether

wurde in analoger Weise (siehe oben) wie das undeuterierte Benzhydryllithium über den Methylether des Benzhydrols-d₁ hergestellt.

Ansatz: 68 g (342 mMol) Benzhydryl-d₁-methylether
 7 g (1000 mMol) Lithium

Reinausbeute: 92 % nach dem NMR-Spektrum

Kp_{0,2} von Benzhydrylmethylether-d₁ : 79 °C (Lit. ¹⁴³): Kp₁₂ = 146-148°C)

Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht bis auf das fehlende Signal bei 4,12 ppm dem aus Abb. 23.

c) 3-Deuterio-3,3-diphenyl-propanol

wurde entsprechend der Vorschrift von 4,4-Diphenylbutanol hergestellt, wobei statt Oxetan Ethylenoxid (Fluka) verwendet wurde.

Wegen der schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit trat hier jedoch sofort nach Zugabe des Ethylenoxids eine Entfärbung ein, so daß gleich anschließend aufgearbeitet werden konnte.

Ansatz: Lösung von Benzhydryllithium- d_1 in Diethylether (ca. 315 mMol)

16 ml (14,2 g; 323 mMol) Ethylenoxid

Reinausbeute: 49,7 g (233 mMol) entspr. 74 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

identisch mit der undeuterten Verbindung

Reinheit (GC): 98,5 %

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)}$

$\delta_{\text{ArH}} = 7,24 \text{ ppm (s, 10 H)}$

$\delta_{\text{CH}_2\text{-O}} = 3,50 \text{ ppm (t, J = 6,3 Hz, 2 H)}$

$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}} = 2,28 \text{ ppm (t, J = 6,3 Hz, 2 H)}$

$\delta_{\text{OH}} = 2,04 \text{ ppm (s, 1 H)}$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
168	100,0	194	15,0	165	7,5	77	5,5
166	25,5	169	15,0	213	7,2	179	5,0
195	19,7	153	13,3	116	6,5	115	3,7
167	17,8	193	8,9	152	6,1	78	3,3

d) 3-Deuterio-3,3-diphenylpropylbromid

wurde benso wie die undeuterte Verbindung 293 nach der allgemeinen Vorschrift hergestellt, jedoch aus Methanol umkristallisiert.

Ansatz: 49,0 g (230 mMol) 3-Deuterio-3,3-diphenylpropanol
29,8 g (110 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute: 21,5 g (78 mMol) entspr. 71 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

identisch mit der undeuterten Verbindung.

Reinheit (GC): 97,9 %

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3):

$$\delta_{\text{ArH}} = 7,27 \text{ ppm (s, 10 H)}$$

$$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}} = 2,50 \text{ ppm (t, J = 6,7 Hz, 2 H)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{-Br}} = 3,29 \text{ ppm (t, J = 6,7 Hz, 2 H)}$$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
168	100,0	165	6,6	82,5	3,5	275	2,2
166	21,4	152	5,7	92	3,5	277	2,1
169	13,8	116	5,0	77	3,1		
153	11,1	83	4,8	115	2,8		
167	9,9	83,5	3,9	91	2,4		

e) 4-Deuterio-4,4-diphenylbuttersäure

wurde nach einer Analogvorschrift durch Carboxylierung der Grignard-Verbindung aus d) hergestellt.

Dabei wurde die Grignard-Verbindung auf -50°C gekühlt und durch einen Teflon-Schlauch auf eine viskose, auf -80°C gekühlte etherische Lösung von einkondensiertem Kohlendioxid gepreßt. Man ließ das Gemisch anschließend auf 0°C erwärmen, versetzte tropfenweise mit Wasser und etherte die wässrige Phase zweimal aus. Die wässrige Phase wurde dann angesäuert und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Nach dem Waschen und Trocknen der etherischen Phase konnte die Säure durch Abziehen des Lösungsmittels als Rohprodukt (13 g) erhalten werden. Sie wurde durch Umkristallisieren aus wässrigem Methanol gereinigt und anschließend im Exsikkator 2 Wochen über P_2O_5 getrocknet.

Ansatz: 21,0 g (76 mMol) 3-Deutero-3,3-diphenylpropylbromid
 1,9 g (78 mMol) Magnesium
 Reinausbeute: 11,2 g (46 mMol) entspr. 61 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle; Fp nach Umkristallisieren: 104 °C (Lit.¹⁴⁸); Fp=105-106°C)
Die Reinheit wurde nicht bestimmt.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

$$\begin{aligned}\delta_{\text{ArH}} &= 7,25 \text{ ppm (s, 10 H)} \\ \delta_{\text{CH}_2\text{-CH}_2} &= 2,37 \text{ ppm (s, 4 H)} \\ \delta_{\text{OH}} &= 10,98 \text{ ppm (breit, s, 1 H)}\end{aligned}$$

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃):

$$\begin{aligned}\delta_{\text{COOH}} &= 180,0 \text{ ppm} \\ \delta_{\text{Ar}} &= 144,1 \text{ ppm; } 128,7 \text{ ppm; } 127,9 \text{ ppm; } 126,5 \text{ ppm} \\ \delta_{\text{C-D}} &= 50,2 \text{ ppm (J}_{\text{C-D}} = 32 \text{ Hz)} \\ \delta_{\text{CD-C}} &= 32,6 \text{ ppm (ber.: } 34,0 \text{ ppm)} \\ \delta_{\text{C-COOH}} &= 30,4 \text{ ppm (ber.: } 31,1 \text{ ppm)}\end{aligned}$$

f) 1,1,4-Trideuterio-4,4-diphenyl-butanol

wurde nach einer allgemeinen Literaturvorschrift ¹³⁸⁾ durch Reduktion der Säure in e) mit Lithiumaluminiumdeuterid hergestellt.

Ansatz: 11 g (46 mMol) 4-Deuterio-4,4-diphenylbuttersäure
1,9 g (46 mMol) Lithiumaluminiumdeuterid.

Reinausbeute: 10,1 g (44 mMol) entspr. 9 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: identisch mit der undeuterten Verbindung

Reinheit (GC): 98 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

$$\begin{aligned}\delta_{\text{ArH}} &= 7,25 \text{ ppm (s, 10 H)} \\ \delta_{\text{ArCCH}_2} &= 1,89 \text{ ppm (m, 2 H)} \\ \delta_{\text{Ar-C-CH}_2} &= 1,32 \text{ ppm (m, 2 H)} \\ \delta_{\text{OH}} &= 3,12 \text{ ppm; (s, 1 H)}\end{aligned}$$

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3):

δ_{Ar}	= 144,8 ppm; 128,6 ppm; 127,9 ppm; 125,9 ppm
δ_{CD_2}	= 61,7 ppm; quart. ($J_{\text{C-D}} = 22 \text{ Hz}$)
δ_{CD}	= 50,8 ppm; t ($J_{\text{C-D}} = 19 \text{ Hz}$)
$\delta_{\text{CD-CH}_2}$	= 32,0 ppm (ber.: 35,2 ppm)
$\delta_{\text{CH}_2\text{-CD}_2}$	= 31,2 ppm (ber.: 30,2 ppm)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
168	100,0	169	11,8	165	5,9	152	4,9
167	21,3	153	10,3	180	5,6	181	3,7
166	19,7	229	7,5	211	5,1		

g) 1,1,4 -Trideuterio-4,4-diphenyl-butylbromid

wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus dem Alkohol in f) mit Phosphortribromid hergestellt. Das Produkt konnte nach dem Chromatographieren auf einer 1 m langen, mit Al_2O_3 (Aktivität II) gepackten Säule (Petrol-ether als Laufmittel) aus Methanol umkristallisiert werden.

Ansatz: 10,0 g (44 mMol) 1,1,4-Trideuterio-4,4-diphenylbutanol
6,0 g (22 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute: 9,8 g (33 mMol) entspr. 76 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

identisch mit der undeuterierten Verbindung

Reinheit (GC): 99,7 %

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3):

δ_{ArH}	= 7,26 ppm; s
$\delta_{\text{ArC-CH}_2}$	= 2,18 ppm; m
$\delta_{\text{CH}_2\text{-C-Br}}$	= 1,78 ppm; m

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
168	100,0	152	3,6	181	1,9	291	1,4
166	14,5	92	3,0	77	1,9	293	1,4
169	13,3	211	2,7	182	1,8	78	1,3
167	8,2	118	2,3	132	1,5	93	1,2
153	7,5	105	2,0	91	1,5	131	1,2

5,5-Diphenylpentylbromid

a) 5,5-Diphenylpentanol

wurde durch nukleophile Spaltung von THF mit Benzhydryllithium hergestellt.

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Tropftrichter legte man unter Argonatmosphäre 4 g (571 mMol) Lithium und 50 ml absolutes THF vor. Nun wurde 1 g Benzhydrylmethylether zugegeben und 10 Minuten gerührt. Nach dem Anspringen der Reaktion, erkennbar an der tiefroten Farbe des Benzhydryllithiums, tropfte man langsam unter Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Bad eine Lösung von 48 g (245 mMol) Benzhydrylmethylether in 250 ml THF zu. Nach einer weiteren Stunde bei -15°C wurde die Reaktionslösung eine Woche unter Rückfluß gekocht und anschließend bei -50°C vorsichtig hydrolysiert. Das Produkt lag nach dem Aufarbeiten zu etwa 80 % vor (GC), der Rest bestand aus Diphenylmethan.

Reinausbeute: 41 g (170 mMol) entspr. 68 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

farbloses viskoses Öl;

$K_{p_{0,08}} = 138-139^{\circ}\text{C}$ (Lit ¹⁴⁹); $K_{p_{0,01}} = 135-137^{\circ}\text{C}$)

Reinheit (GC): 97,8 %

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):}$

δ_{ArH}	= 7,24 ppm (s, 10 H)
δ_{CH}	= 3,92 ppm (t, J=7,8 Hz, 1H)
$\delta_{\text{CH}_2\text{O}}$	= 3,61 ppm (t, J=6,3 Hz, 2H)
$\delta_{\text{Ar}_2\text{C-CH}_2}$	= 2,10 ppm (m, 2H)
$\delta_{\text{OH}} + \delta_{\text{C}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{C}}$	= 1,70-1,15 ppm (m, 5H)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
167	100,0	222	7,7	193	2,7	128	1,9
165	18,2	166	7,6	115	2,6	77	1,9
168	15,8	91	5,6	180	1,9		
152	20,5	240	4,0	131	1,9		

b) 5,5-Diphenylpentylbromid

wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus dem Alkohol in a) mit Phosphortribromid hergestellt.

Ansatz: 40 g (167 mMol) 5,5-Diphenylpentanol
19 g (70 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute: 30 g (100 mMol) entspr. 60 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

farbloses, zähes Öl;

$K_{p0,01} = 148-149^\circ\text{C(Lit. }^{150})$; $K_{p11} = 210-211^\circ\text{C}$

Reinheit (GC): 99,6 %

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):}$

δ_{ArH}	= 7,25 ppm (s, 10 H)
δ_{CH}	= 3,93 ppm (t, J=7,8 Hz, 1 H)
$\delta_{\text{CH}_2-\text{Br}}$	= 3,38 ppm (t, J=6,3 Hz, 2 H)
$\delta_{\text{C-CH}_2-\text{C}_3}$	= 2,16 ppm (m, 2 H)
$\delta_{\text{C}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{C}^=}$	= 1,82-1,17 ppm (m, 4 H)

9- [2-Bromethyl] -fluoren

a) 9- [2-Hydroxyethyl] - fluoren

wurde durch Reaktion von Fluorenyl-9-lithium ¹²⁹⁾ mit Ethylenoxid (Fluka) nach einer Analogvorschrift ¹⁵¹⁾ hergestellt.

Ansatz: 20,0 g (120 mMol) Fluoren
85 ml (130 mMol) einer 15 %-igen Lösung von BuLi in Hexan (EGA) (Gehalt bestimmt durch Doppeltitration nach Gilman ¹⁵²⁾)
6 ml (5,3 g; 121 mMol) Ethylenoxid

Reinausbeute: 12 g (57 mMol) entspr. 48 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Nadeln (Ligroin);
Fp = 101 °C (Lit. ¹⁵³⁾: Fp = 101 °C)

Reinheit (GC): 99,7 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH} = 7,85-7,29 ppm (m, 8 H)
 δ_{CH} = 4,03 ppm (t, J=5,4 Hz, 1 H)
 $\delta_{\text{CH}_2\text{-O}}$ = 3,32 ppm (t, J=5,4 Hz, 2 H)
 δ_{OH} = 3,12 ppm (s, 1 H)
 $\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}}$ = 2,32 ppm (m, 2 H)

b) 9- [2-Bromethyl] - fluoren

wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus dem Alkohol in a) mit Phosphortribromid hergestellt.

Ansatz: 10,0 g (48 mMol) 9- [2-Hydroxyethyl] - fluoren
4,5 g (17 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute 5,0 g (18 mMol) entspr. 38 % d.Th

Physikalische Eigenschaften:

weißes Pulver (aus Petrolether); nach dreimaligem Umkristallisieren:

Fp = 49 °C (Lit. ¹⁵⁴): Fp = 49,5 °C)

Reinheit (GC): 99,1 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH} = 7,83 - 7,31 ppm (m, 8 H)

δ_{CH} = 4,02 ppm (t, J=5,4 Hz, 1 H)

$\delta_{\text{CH}_2\text{-Br}}$ = 3,29 ppm (t, J=6,3 Hz, 2 H)

$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}}$ = 2,28 ppm (m, 2 H)

9 - [3-Brompropyl] - fluoren

a) 9 - [3-Hydroxypropyl] - fluoren

wurde nach einer Literaturvorschrift ⁴⁴⁾ aus Fluorenyllithium und Oxetan hergestellt.

Ansatz: 35 g (211 mMol) Fluoren
150 ml (215 mMol) einer 15 %-igen Lösung von BuLi
in Hexan (EGA)
(Gehalt bestimmt durch Doppeltitration nach Gilman ¹⁵²)
15,6 ml (14 g; 240 mMol) Oxetan

Reinausbeute: 20 g (90 mMol) entspr. 43 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

gelbliche Kristalle (aus Benzol);

Kp_{0,2} = 142-143 °C (Lit. ⁴⁴): Kp_{0,2} = 141 °C)

Fp = 60 °C (Lit. ⁴⁴): Fp = 61 °C)

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):}$

δ_{ArH}	=	7,86 - 7,29 ppm (m, 8 H)
δ_{CH}	=	4,04 ppm (t, $J=5,3$ Hz, 1 H)
δ_{OH}	=	3,43 ppm (s, 1 H)
$\delta_{\text{CH}_2\text{-O}}$	=	3,26 ppm (t, $J=6,1$ Hz, 2H)
$\delta_{\text{Ar}_2\text{C-CH}_2}$	=	2,20 ppm (m, 2 H)
$\delta_{\text{CH}_2\text{-C-O}}$	=	1,61 ppm (m, 2 H)

b) 9 - [3-Brompropyl] - fluoren

wurde nach der allgemeinen Vorschrift aus dem Alkohol in a) mit Phosportribromid hergestellt.

Ansatz: 15 g (67 mMol) 9 - [3-Brompropyl] - fluoren
6,5 g (24 mMol) Phosphortribromid

Reinausbeute: 9 g (35 mMol) entspr. 52 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weißes Pulver (aus Methanol);

Nach dreimaligem Umkristallisieren: $F_p = 46^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR-Spektrum:}$

δ_{ArH}	=	7,30-7,85 ppm (m, 8 H)
δ_{CH}	=	4,04 ppm (t, $J=5,3$ Hz, 1 H)
$\delta_{\text{CH}_2\text{-Br}}$	=	3,25 ppm (t, $J=6,3$ Hz, 2 H)
$\delta_{\text{Ar}_2\text{CCH}_2}$	=	2,19 ppm (m, 2 H)
$\delta_{\text{CH}_2\text{-C-Br}}$	=	1,65 ppm (m, 2 H)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
165	100,0	286	14,2	164	5,4	139	2,0
178	17,5	288	13,6	163	5,2	152	1,9
166	14,2	179	10,4	89	3,7	115	1,5

8.3.2 Vorstufen der benzyllischen Lithiumorganyle

Die benzyllischen Lithiumorganyle, die zur Aufnahme der Vergleichsspektren und Herstellung der Vergleichspräparate benötigt wurden, wurden jeweils durch Spaltung ^{63, 64)} der Benzylmethylether mit Lithium hergestellt (Allgemeine Vorschrift in Kapitel 8.5.2). Zur Synthese dieser Methylether ging man jeweils von den Benzylalkoholen aus, wobei zwei verschiedene Herstellungsmethoden benutzt wurden.

Methode 1: Williamson-Veretherung der benzyllischen Alkohole mit Dimethylsulfat ¹⁵⁵⁾

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter wird zu einer benzyllischen Lösung des Benzylalkohols (1,0 Mol) 1,1 Mol festes Natriumhydrid zugegeben und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Der Reaktionskolben wird nun mit einem Wasserbad auf 20 °C gehalten, während man 1,1 Mol Dimethylsulfat langsam zutropfen läßt. Nach beendetem Zutropfen läßt man über Nacht bei Raumtemperatur weiter-rühren und erhitzt dann die Mischung zwei bis 10 Stunden lang zum Sieden. Schließlich zersetzt man die abgekühlte Reaktionsmischung mit einer konzentrierten Ammoniaklösung, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wässrige zweimal mit Diethylether. Nach dem Waschen und Trocknen der organischen Phase werden die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand wird durch Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Aktivität 1) vom restlichen Alkohol befreit (Elutionsmittel Petrolether). Nach der Destillation kann das Produkt zur Etherspaltung verwendet werden.

Methode 2: Veretherung der benzyllischen Alkohole mit Methanol/Schwefelsäure ⁶⁴⁾

Diese Vorschrift wurde nur angewandt, wenn das Produkt sich in fester Form abscheidet, da die Ausbeuten sonst schlecht sind. 0,1 Mol des Alkohols werden zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 15 g

conz. Schwefelsäure in 200 ml absolutem Methanol gegeben. Man läßt 4 Stunden bei Raumtemperatur stehen und saugt die ausgefallenen Kristalle des Produktes auf einem Büchnertrichter trocken. Schließlich wird das Produkt zweimal aus Methanol umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet.

1-Methoxy-1-phenylpropan

wurde nach Methode 1 aus 1-Phenyl-1-propanol (EGA) hergestellt.

Ansatz: 40,0 g (294 mMol) 1-Phenyl-1-propanol
 7,2 g (300 mMol) Natriumhydrid
 40,1 g (318 mMol) Dimethylsulfat

Reinausbeute: 23,0 g (153 mMol) entspr. 52 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Flüssigkeit,
 $Kp_{18} = 74^{\circ}C$ (Lit. ¹⁵⁶): $Kp_{24} = 77^{\circ}C$

Reinheit (GC): 98,9 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

$\delta_{ArH} = 7,29$ ppm (m, 5 H)
 $\delta_{CH} = 4,03$ ppm (t, J=7,0 Hz, 1 H)
 $\delta_{OCH_3} = 3,20$ ppm (s, 3 H)
 $\delta_{CH_2} = 1,92-1,50$ ppm (m, 2 H)
 $\delta_{CH_3} = 0,87$ ppm (t, J=7,3 Hz, 3 H)

1-Methoxy-1-phenylbutan

wurde nach Methode 1 aus 1-Phenyl-1-butanol (Fluka) hergestellt.

Ansatz: 40,0 g (267 mMol) 1-Phenyl-1-butanol
 6,7 g (280 mMol) Natriumhydrid
 36,6 g (290 mMol) Dimethylsulfat

Reinausbeute: 25,3 g (154 mMol) entspr. 58 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: farblose Flüssigkeit;

$$Kp_{15} = 109^{\circ}\text{C}$$

Reinheit (GC): 99,3 %

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3):

$$\delta_{\text{ArH}} = 7,27 \text{ ppm (m, 5 H)}$$

$$\delta_{\text{CH}} = 4,10 \text{ ppm (t, } J=6,8 \text{ Hz, 1 H)}$$

$$\delta_{\text{OCH}_3} = 3,17 \text{ ppm (s, 3 H)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{-CH}_2} = 2,00\text{-}1,07 \text{ ppm (m, 4 H)}$$

$$\delta_{\text{CH}_3} = 0,88 \text{ ppm (t, } J=7,1 \text{ Hz, 3 H)}$$

1,1-Diphenyl-1-methoxypropan

a) 1,1-Diphenyl-1-propanol

wurde nach einer allgemeinen Vorschrift aus Propiophenon (Fluka) und Phenyl-Grignard hergestellt.

Ansatz: 40 g (300 mMol) Propiophenon
 52 g (331 mMol) Brombenzol
 9 g (370 mMol) Magnesium

Reinausbeute: 42 g (198 mMol) entspr. 66 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle (aus Benzol);

Fp = 94°C (Lit. ¹⁵⁷): Fp = 96°C

^1H -NMR-Daten vergl. 100)

b) 1,1-Diphenyl-1-methoxypropan

wurde nach der Methode 2 hergestellt.

Ansatz: 40 g (189 mMol) 1,1-Diphenyl-1-propanol

Reinausbeute: 37 g (164 mMol) entspr. 87 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle (aus Methanol);

$F_p = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit. ⁶⁴): $F_p = 68-69\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Reinheit (GC): 99,8 %

¹H-NMR-Daten vergleiche 100)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
197	100,0	91	7,0	167	4,8	193	3,0
105	20,7	165	5,6	117	3,9	152	2,6
198	16,7	115	5,6	178	3,3	179	2,2
77	11,5	194	5,6	149	3,0	226	0,4

1,1-Diphenyl-1-methoxy-butan

a) 1,1-Diphenyl-1-butanol

wurde nach einer allgemeinen Vorschrift aus Butyrophenon (Fluka) und Phenyl-Grignard hergestellt

Ansatz: 25 g (169 mMol) Butyrophenon
 29 g (185 mMol) Brombenzol
 5 g (200 mMol) Magnesium

Reinausbeute: 32 g (143 mMol) entspr. 85 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: farbloses Öl

Das Produkt wurde undestilliert eingesetzt, da bei der Destillation eine partielle Dehydratisierung stattfindet und die folgende Stufe leicht zu reinigen ist.

(Lit. ¹⁵⁸): $Kp_{13} = 181 - 182\text{ }^{\circ}\text{C}$)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

$\delta_{\text{ArH}} = 7,35\text{ ppm}$ (m, 10 H)
 $\delta_{\text{O-C-CH}_2} = 2,25\text{ ppm}$ (t, $J=7,2\text{ Hz}$, 2 H)
 $\delta_{\text{OH}} = 2,20\text{ ppm}$ (s, 1 H)
 $\delta_{\text{C}_2\text{-CH}_2\text{-C}} = 1,58 - 1,03\text{ ppm}$ (m, 2 H)
 $\delta_{\text{CH}_3} = 0,91\text{ ppm}$ (m, 3 H)

b) 1,1-Diphenyl-1-methoxybutan

wurde nach Methode 2 hergestellt.

Ansatz: 30 g (133 mMol) 1,1-Diphenyl-1-butanol

Reinausbeute: 27 g (112 mMol) entspr. 84 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle (aus Methanol);

Fp = 93 °C (Lit. ¹⁵⁹); Fp = 90 °C)

Reinheit (GC) : 99,5 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH} = 7,36 ppm (m, 10 H)

δ_{OCH_3} = 3,05 ppm (s, 3 H)

$\delta_{\text{O-C-CH}_2}$ = 2,30 ppm (t, J=7,5 Hz, 2 H)

$\delta_{\text{C}_2\text{-CH}_2\text{-C}}$ = 1,40 - 1,06 ppm (m, 2 H)

δ_{CH_3} = 0,96 ppm (m, 3 H)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
197	100,0	193	20,4	207	13,2	89	7,7
115	25,3	77	18,7	130	11,8	167	5,2
105	24,0	178	16,3	165	9,9	240	0,8
208	23,4	198	16,0	91	8,7		

8.4 Vergleichspräparate

8.4.1 Synthese der aliphatischen und aromatischen Silylverbindungen

Zur Synthese der Silylverbindungen wurde meist die entsprechende lithiumorganische Verbindung mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Deswegen soll im Folgenden eine allgemeine Vorschrift für diesen Reaktionsweg angegeben werden.

Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Trimethylsilylverbindungen

In einem mit Argon gespülten Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Quecksilberüberdruckventil und Magnetrührer werden 220 mMol Lithiumpulver und 100 ml argongesättigter Diethylether vorgelegt. Man gibt einige Tropfen des jeweiligen Bromids zu und kühlt dann auf -30°C . Unter Kühlen und Rühren tropft man nun langsam eine Lösung von 100 mMol des Bromids in 200 ml argongesättigtem Diethylether zu. Nach beendigter Zugabe wird die Kühlung entfernt und man läßt eine weitere halbe Stunde bei Raumtemperatur rühren. Schließlich tropft man langsam 12,7 ml (100 mMol) Trimethylchlorsilan in die Reaktionsmischung und hydrolysiert zehn Minuten später mit gesättigter Natriumchloridlösung. Nach der üblichen Aufarbeitung (vergl. S. 249) werden die Produkte, bei denen es sich immer um farblose Flüssigkeiten handelt, durch Destillation gereinigt.

1-Trimethylsilyl-2-phenylethan

Ansatz: 18,5 g (100 mMol) 2-Phenylethylbromid (77)
 1,5 g (220 mMol) Lithium
 9,3 g (101 mMol) Trimethylchlorsilan

Reinausbeute: 15,2 g (85 mMol) entspr. 85 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$Kp_{14} = 94^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹⁶⁰): $Kp_{20} = 101^{\circ}\text{C}$

Reinheit (GC) : 99,7 %

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):}$

$$\delta_{\text{ArH}} = 7,08 \text{ ppm (s, 5 H)}$$

$$\delta_{\text{ArCH}_2} = 2,58 \text{ ppm (m, 2 H)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{-Si}} = 0,83 \text{ ppm (m, 2 H)}$$

$$\delta_{\text{Si(CH}_3)_3} = 0,03 \text{ ppm (s, 9 H)}$$

(Massenspektrum vergl. Abb. 30)

1-Trimethylsilyl-3-phenylpropan

Ansatz: 8,0 g (40 mMol) 3-Phenylpropylbromid

0,7 g (100 mMol) Lithium

4,8 g (44 mMol) Trimethylchlorsilan

Reinausbeute: 5,0 g (26 mMol) entspr. 65 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$$\text{Kp}_{14} = 99,5^\circ\text{C (Lit.}^{161}\text{)}; \text{Kp}_{36} = 119^\circ\text{C)}$$

Reinheit (GC): 98,7 %

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):}$

$$\delta_{\text{ArH}} = 7,06 \text{ ppm (s, 5 H)}$$

$$\delta_{\text{Ar-CH}_2} = 2,56 \text{ ppm (t, J=7,7 Hz, 2 H)}$$

$$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}} = 1,71 \text{ ppm (m, 2 H)}$$

$$\delta_{\text{CH}_2\text{-Si}} = 0,48 \text{ ppm (m, 2 H)}$$

$$\delta_{\text{Si(CH}_3)_3} = 0,03 \text{ ppm (s, 9 H)}$$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
73	100,0	164	8,2	135	2,0	192	0,5
59	24,2	91	4,9	102	2,0	149	0,4
101	19,9	75	4,8	65	1,9	121	0,4
177	14,3	58	2,6	178	1,9	161	0,3
74	10,1	117	2,0	165	0,9	145	0,2

1-Trimethylsilyl-4-phenylbutan

Ansatz: 3,0 g (14 mMol) 4-Phenylbutylbromid
 0,3 g (42 mMol) Lithium
 1,5 g (14 mMol) Trimethylchlorsilan

Reinausbeute: 1,5 g (7 mMol) entspr. 50 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$$Kp_{14} = 127^{\circ}\text{C (Lit. }^{161}) = 146^{\circ}\text{C}$$

Reinheit (GC) = 98,3 %

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{)} :$

$$\begin{aligned}\delta_{\text{ArH}} &= 7,05 \text{ ppm (s, 5 H)} \\ \delta_{\text{ArCH}_2} &= 2,54 \text{ ppm (t, J = 7,7 Hz, 2 H)} \\ \delta_{\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}} &= 1,51 \text{ ppm (m, 4 H)} \\ \delta_{\text{CH}_2\text{-Si}} &= 0,49 \text{ ppm (m, 2 H)} \\ \delta_{\text{Si(CH}_3\text{)}_3} &= 0,03 \text{ ppm (s, 9 H)}\end{aligned}$$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

e/m	J(%)	e/m	J(%)	e/m	J(%)	e/m	J(%)
73	100,0	132	5,7	75	2,8	135	1,6
59	40,3	191	4,6	65	2,0	104	1,6
91	7,2	87	3,4	57	2,0	206	0,6
45	6,9	92	3,3	60	1,9		
74	6,2	43	3,1	129	1,9		

1-Trimethylsilyl-5-phenylpentan

Ansatz: 5,0 g (22 mMol) 5-Phenylpentylbromid
 0,4 g (57 mMol) Lithium
 2,5 g (23 mMol) Trimethylchlorsilan

Ausbeute: 3,0 g (14 mMol) entspr. 62 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$$Kp_{15} = 139^{\circ}C$$

Reinheit (GC): 99,2 %.

^1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

$$\begin{aligned}\delta_{ArH} &= 7,05 \text{ ppm (s, 5 H)} \\ \delta_{ArCH_2} &= 2,54 \text{ ppm (t, } J=7,7 \text{ Hz, 2 H)} \\ \delta_{C-(CH_2)_3} &= 1,96 - 1,32 \text{ ppm (m, 6 H)} \\ \delta_{CH_2-Si} &= 0,49 \text{ ppm (m, 2 H)} \\ \delta_{Si(CH_3)_3} &= -0,03 \text{ ppm (s, 9 H)}\end{aligned}$$

^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 15,08 MHz):

$$\begin{aligned}\delta_{Ar} &= 144,5 \text{ ppm; } 130,1 \text{ ppm; } 129,9 \text{ ppm; } 127,3 \text{ ppm} \\ \delta_{aliph.} &= 37,5 \text{ ppm; } 34,8 \text{ ppm; } 32,9 \text{ ppm; } 25,4 \text{ ppm} \\ \delta_{Si(CH_3)_3} &= -0,4 \text{ ppm}\end{aligned}$$

(Massenspektrum vergl. Abb. 31)

m-Trimethylsilyl-ethylbenzol

a) 1 - [3-Bromphenyl]-ethanol

wurde nach einer Literaturvorschrift ¹⁶²⁾ aus m-Brom-benzaldehyd (EGA) und Methyl-Grignard hergestellt.

Ansatz: 8,0 g (43 mMol) m-Brom-benzaldehyd
 5,0 g (53 mMol) Methylbromid
 1,4 g (58 mMol) Magnesium

Reinausbeute: 5,0 g (27 mMol) entspr. 62 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: farblose Flüssigkeit;

$$Kp_{0,4} = 97^{\circ}C \text{ (Lit. } ^{162}) : Kp_2 = 105 - 107^{\circ}C$$

b) m-Brom-ethylbenzol

1- [3-Bromphenyl] - ethanol wurde nach einer Literaturvorschrift ¹⁶³⁾ dehydratisiert und anschließend in einer Hydrierapparatur mit Platin-katalysator und Wasserstoff hydriert ^{164, 165)}.

Ansatz: 4,0 g (21 mMol) 1- [3-Bromphenyl] -ethanol

Reinausbeute : 1,8 g (10 mMol) entspr. 46 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: farblose Flüssigkeit;

$Kp_{20} = 85-86\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹⁶⁵⁾; $Kp = 200-208\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Reinheit (GC): 98,6 %.

c) m-Trimethylsilyl-ethylbenzol

Ansatz: 1,5 g (8 mMol) m-Brom-ethylbenzol

200 mg(28 mMol) Lithium

1,3 ml(10 mMol) Trimethylchlorsilan

Reinausbeute: 1,1 g (6 mMol) entspr. 75 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$Kp_{14} = 87\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit. ¹⁶⁶⁾; $Kp = 202\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Reinheit (GC): 98,6 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl_3):

$\delta_{\text{ArH}} = 7,38 - 7,07\text{ ppm}$ (m, 4 H)

$\delta_{\text{ArCH}_2} = 2,58\text{ ppm}$ (quart., $J = 7,5$, 2 H)

$\delta_{\text{CH}_3} = 1,20\text{ ppm}$ (t, $J = 7,5\text{ Hz}$, 3 H)

$\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} = 0,22\text{ ppm}$ (s, 9 H)

(Massenspektrum vergl. Abb. 34)

m-Trimethylsilyl-propylbenzol

wurde in analoger Weise wie m-Trimethylsilyl-ethylbenzol aus m-Brom-benzaldehyd und Ethyl-Grignard hergestellt.

Ansatz: 8,0 g (43 mMol) m-Brom-benzaldehyd
 6,0 g (55 mMol) Ethylbromid
 1,4 g (57 mMol) Magnesium

Reinausbeute: 2,9 g (15 mMol) entspr. 35 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$$K_{p14} = 111^{\circ}\text{C}$$

Reinheit (GC) 98,4 %

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3):

$$\begin{aligned}\delta_{\text{ArH}} &= 7,37 - 7,08 \text{ ppm (m, 4 H)} \\ \delta_{\text{ArCH}_2} &= 2,60 \text{ ppm (t, } J = 7,7 \text{ Hz, 2 H)} \\ \delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}} &= 1,65 \text{ ppm (m, 2 H)} \\ \delta_{\text{CH}_3} &= 0,91 \text{ ppm (t, } J = 6,9 \text{ Hz, 3 H)} \\ \delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} &= 0,19 \text{ ppm (s, 9 H)}\end{aligned}$$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
177	100,0	73	7,3	45	4,4	193	2,5
178	17,3	148	5,4	43	4,4	107	2,3
59	12,3	133	5,3	105	3,6		
192	10,4	179	5,0	145	3,2		

m-Trimethylsilyl-pentylbenzol

wurde in analoger Weise wie m-Trimethylsilyl-ethylbenzol aus m-Brom-benzaldehyd und n-Butyllithium hergestellt.

Ansatz: 8 g (43 mMol) m-Brom-benzaldehyd
 30 ml (48 mMol) einer 12 %-igen Lösung von BuLi in Hexan

Reinausbeute: 3,7 g (17 mMol) entspr. 39 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$$K_{p14} = 134^{\circ}\text{C}$$

Reinheit (GC): 98,2 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH}	= 7,38 - 7,07 ppm (m, 4 H)
δ_{ArCH_2}	= 2,57 ppm (t, J = 7,3 Hz, 2 H)
$\delta_{\text{C}-(\text{CH}_2)_3}$	= 1,72 - 1,02 ppm (m, 6 H)
δ_{CH_3}	= 0,87 ppm (m, 2 H)
$\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$	= 0,13 ppm (s, 9 H)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%B)	m/e	J(%B)	m/e	J(%B)	m/e	J(%B)
205	100,0	133	8,1	131	4,9	149	4,2
73	23,9	45	7,7	163	4,7	161	3,9
59	19,7	220	6,8	207	4,6	91	3,5
206	16,9	43	6,0	103	4,2	74	2,9
148	10,6	121	4,9	145	4,2		

p-Trimethylsilyl-ethylbenzol

wurde in analoger Weise wie m-Trimethylsilyl-ethylbenzol aus p-Brom-benzaldehyd (EGA) und Methyl-Grignard hergestellt.

Ansatz: 10,0 g (54 mMol) p-Brom-benzaldehyd
 5,7 g (60 mMol) Methylbromid
 1,6 g (66 mMol) Magnesium

Reinausbeute: 3,1 g (17 mMol) entspr. 32 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$K_{p14} = 90^\circ\text{C}$ (Lit. ¹⁶⁶): $K_p = 207 - 208,5^\circ\text{C}$)

Reinheit (GC): 97,9 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH}	= 7,24 ppm (A ₂ B ₂ -Syst. J = 7,9 Hz, 4 H)
δ_{CH_2}	= 2,52 ppm (quart., J = 7,5 Hz, 2 H)
δ_{CH_3}	= 1,20 ppm (t, J = 7,5 Hz, 3 H)
$\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$	= 0,20 ppm (s, 9 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3):

δ_{Ar}	= 144,9 ppm; 137,0 ppm; 133,7 ppm; 127,7 ppm
δ_{CH_2}	= 29,9 ppm;
δ_{CH_3}	= 15,6 ppm
$\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$	= - 1,1 ppm

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%B)	m/e	J(%B)	m/e	J(%B)	m/e	J(%B)
163	100,0	133	8,4	73	5,3	107	4,3
164	14,8	105	7,6	74	5,0	119	3,8
43	10,0	145	6,4	148	4,9	93	2,9
59	9,6	131	6,1	91	4,8	121	2,9
178	9,3	45	5,7	135	4,6	147	2,5

o-Trimethylsilyl-ethylbenzol

wurde in analoger Weise wie m-Trimethylsilyl-ethylbenzol aus ortho-Brom-benzaldehyd und Methyl-Grignard hergestellt.

Ansatz: 10,0 g (54 mMol) o-Brom-benzaldehyd
 5,7 g (60 mMol) Methylbromid
 1,5 g (62 mMol) Magnesium

Reinausbeute: 2,8 g (16 mMol) entspr. 29 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$Kp_{14} = 92\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit ¹⁶⁶): $Kp = 210 - 211\text{ }^\circ\text{C}$)

Reinheit (GC): 97,8 %

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3):

δ_{ArH}	= 7,38 - 7,00 ppm (m, 4 H)
δ_{CH_2}	= 2,68 ppm (quart. J= 7,6 Hz, 2 H)
δ_{CH_3}	= 1,13 ppm (t, J= 7,6 Hz, 3 H)
$\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$	= 0,22 ppm (s, 9 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3):

Ar	= 150,0 ppm; 137,5 ppm; 134,7 ppm; 129,6 ppm; 128,3 ppm; 125,3 ppm
CH_2	= 29,3 ppm
CH_3	= 16,7 ppm
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	= 0,6 ppm

(Massenspektrum vergl. Abb. 35)

o-Trimethylsilyl-propylbenzol

wurde in analoger Weise wie m-Trimethylsilyl-ethylbenzol aus ortho-Brom-benzaldehyd und Ethyl-Grignard hergestellt.

Ansatz: 4,0 g (22 mMol) o-Brom-benzyldehyd
3,5 g (32 mMol) Ethylbromid
0,8 g (33 mMol) Magnesium

Reinausbeute: 1,2 g (6 mMol) entspr. 29 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$\text{Kp}_{22} = 103^\circ\text{C}$

Reinheit (GC): 98,7 %

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3):

δ_{ArH}	= 7,59 - 7,05 ppm (m, 4 H)
δ_{ArCH_2}	= 2,61 ppm (m, 2 H)
$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-C}}$	= 1,53 ppm (m, 2 H)
δ_{CH_3}	= 0,92 ppm (t, $J=7,3$ Hz, 3 H)
$\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3}$	= 0,21 ppm (s, 9 H)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
59	100,0	145	9,9	149	6,7	131	4,7
73	33,3	135	8,2	105	6,7	147	4,0
177	33,1	60	7,3	159	6,4	91	3,6
45	13,3	133	7,2	161	6,3	119	3,3
43	13,0	173	7,2	178	6,0	164	2,3
118	11,2	192	6,7	121	5,7		

8.4.2 Synthese der benzyllischen Silylverbindungen

Während alle bisherigen Silylverbindungen über die lithiumorganischen Verbindungen hergestellt wurden, wurden die in Benzylstellung silylierten Verbindungen auf einem anderen Wege synthetisiert.

Im Folgenden soll eine kurze allgemeine Vorschrift für die Synthese in Benzylstellung silylierter Verbindungen gegeben werden, die sich an eine Literaturvorschrift ¹⁶⁷⁾ anlehnt. Es hat sich jedoch als vorteilhafter erwiesen, das dort verwendete System Magnesium in HMPT durch Lithium in THF zu ersetzen.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von benzyllischen Trimethylsilyl-Verbindungen ¹⁶⁷⁾

In einem mit Argon gespülten Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer ausgerüstet ist, werden 300 ml THF und 1 Mol Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG) vorgelegt. Unter Rühren werden nun relativ schnell 0,3 Mol des entsprechenden Benzylalkohols zugetropft. Im Anschluß daran werden 0,9 Mol Trimethylchloresilan langsam zugetropft, wobei die Farbe der Lösung zwischen tiefrot und hellgrün wechselt. Nach beendeter Zugabe wird noch eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht und schließlich unter Kühlung vorsichtig hydrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung (vgl.S.249) werden die Produkte, bei denen es sich um farblose Flüssigkeiten handelt, durch Destillation gereinigt.

1-Trimethylsilyl-1-phenylethan

Ansatz: 30,0 g (246 mMol) 1-Phenylethanol
 5,7 g (820 mMol) Lithiumpulver
 54,2 g (500 mMol) Trimethylchloresilan

Reinausbeute: 23,4 g (215 mMol) entspr. 87 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: $K_{p16} = 88^{\circ}\text{C}$ (Lit ¹⁶⁸⁾; $K_{p32} = 103-104,5^{\circ}\text{C}$)

Reinheit (GC): 98,7 %.

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):}$

$$\begin{aligned}\delta_{\text{ArH}} &= 7,50-7,02 \text{ ppm (m, 5H)} \\ \delta_{\text{CH}} &= 2,15 \text{ ppm (quart., J= 7,6 Hz, 1 H)} \\ \delta_{\text{CH}_3} &= 1,33 \text{ ppm (d, J=7,6 Hz, 3 H)} \\ \delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} &= 0,06 \text{ ppm (s, 9 H)}\end{aligned}$$

(Massenspektrum vergl. Abb. 33)

1-Trimethylsilyl-1-phenylpropan

Ansatz: 10,0 g (73 mMol) 1-Phenylpropanol
1,7 g (245 mMol) Lithium
16,3 g (150 mMol) Trimethylchlorsilan

Reinausbeute: 11,5 g (60 mMol) entspr. 82 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$$\text{Kp}_{14} = 92^\circ\text{C (Lit.}^{161}\text{):Kp}_{35} = 112^\circ\text{C}$$

Reinheit (GC): 98,2 %.

$^1\text{H-NMR-Spektrum (CDCl}_3\text{):}$

$$\begin{aligned}\delta_{\text{Ar}} &= 7,48-7,04 \text{ ppm (m, 5 H)} \\ \delta_{\text{CH-CH}_2} &= 2,13-1,89 \text{ ppm (m, 3 H)} \\ \delta_{\text{CH}_3} &= 0,86 \text{ ppm (t, J=7,1 Hz, 3 H)} \\ \delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} &= 0,06 \text{ ppm (s, 9 H)}\end{aligned}$$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
73	100,0	59	11,7	75	5,5	72	2,8
118	37,9	135	8,9	43	5,2	121	2,4
74	13,4	192	5,9	117	4,5	177	2,4
45	13,1	91	5,8	119	3,9	136	1,4

1-Trimethylsilyl-1-phenylbutan

Ansatz: 15,0 g (100 mMol) 1-Phenylbutanol
2,4 g (343 mMol) Lithium
22,8 g (210 mMol) Trimethylchlorsilan

Reinausbeute: 12,0 g (59 mMol) entspr. 59 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften:

$K_{p14} = 112^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁶¹): $K_{p30} = 129^{\circ}\text{C}$

Reinheit (GC): 98,4 %.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{Ar} = 7,51 - 7,02 ppm (m, 5 H)

$\delta_{\text{CH-CH}_2}$ = 2,20 - 1,72 ppm (m, 3 H)

$\delta_{\text{C}_2\text{-CH}_2\text{-C}}$ = 1,37 - 1,09 ppm (m, 2 H)

δ_{CH_3} = 0,85 ppm (m, 3 H)

$\delta_{\text{Si(CH}_3)_3}$ = 0,06 ppm (s, 9 H)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
73	100,0	59	5,9	75	3,5	121	1,8
132	20,9	117	5,9	43	3,1	149	1,7
74	8,4	91	4,4	133	2,6	104	1,2
45	7,8	135	4,0	206	2,3	191	0,9

1-Trimethylsilyl-1-phenylpentan

Ansatz: 5 g (30 mMol) 1-Phenylpentanol
 0,7 g (100 mMol) Lithium
 7,1 g (65 mMol) Trimethylchlorsilan

Reinausbeute: 2,8 g (13 mMol) entspr. 44 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: $K_{p14} = 123^{\circ}\text{C}$

Reinheit (GC): 97,8 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH} = 7,50 - 7,03 ppm (m, 5 H)

$\delta_{\text{CH-CH}_2}$ = 2,11 - 1,61 ppm (m, 3 H)

$\delta_{\text{C}_2\text{-(CH}_2)_2}$ = 1,42 - 1,04 ppm (m, 4 H)

δ_{CH_3} = 1,84 ppm (m, 3 H)

$\delta_{\text{Si(CH}_3)_3}$ = 0,08 ppm (s, 9 H)

^{13}C -NMR-Spektrum (Aceton- d_6):

$$\begin{aligned}\delta_{\text{Ar}} &= 144,3 \text{ ppm}; 128,9 \text{ ppm}; 128,5 \text{ ppm}; 126,3 \text{ ppm} \\ \delta_{\text{aliph.}} &= 37,8 \text{ ppm}; 32,3 \text{ ppm}; 30,0 \text{ ppm}; 23,2 \text{ ppm}; 14,5 \text{ ppm} \\ \delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} &= -2,20 \text{ ppm}\end{aligned}$$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%B)	m/e	J(%B)	m/e	J(%B)	m/e	J(%B)
73	100,0	74	9,0	147	6,6	72	3,9
146	56,3	135	8,9	121	4,9	220	0,6
45	15,0	104	8,6	149	4,6	205	0,5
117	13,3	91	8,5	43	4,6	161	0,4
59	11,0						

8.4.3 Synthese der übrigen Vergleichspräparate

2-(3-Phenylpropyl)-tetrahydrofuran

a) Furfuralacetophenon

wurde nach einer Literaturvorschrift ¹⁶⁹⁾ durch Aldolreaktion von Acetophenon mit Furfural erhalten.

Ansatz: 120,15 g (1 Mol) Acetophenon
 96,09 g (1 Mol) Furfural
 2,0 g (0,05 Mol) KOH

Reinausbeute: 128,7 g (0,65 Mol) entspr. 65 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: leicht rötliches Öl;
 $\text{Kp}_{0,5} = 142 - 145 \text{ }^\circ\text{C}$ (Lit. ¹⁶⁸⁾: $\text{Kp}_7 = 179 \text{ }^\circ\text{C}$)

Reinheit (GC): 96 %

b) 2-(3-Phenylpropyl)-tetrahydrofuran

wurde in Abwandlung einer Literaturvorschrift ¹⁷⁰⁾ durch Reduktion von Furfuralacetophenon mit frisch angesetztm Raney-Nickel als

Katalysator hergestellt. Dazu wurden 50 g (252 mMol) Furfural-acetophenon in 60 ml Ethanol gelöst und mit dem Katalysator 15 Stunden bei 120 °C mit 60 Atmosphären Wasserstoff behandelt. Es entstanden etwa 40 % des Produktes neben 40 % des voll reduzierten Cyclohexan-derivats, das sich durch mehrmalige fraktionierte Destillation abtrennen ließ.

Reinausbeute: 19,0 g (100 mMol) entspr. 40 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: $Kp_{1,5} = 105\text{ °C}$ (Lit.¹⁷⁰); $Kp_{28} = 160\text{ °C}$

Reinheit (GC): 97 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

$$\delta_{\text{ArH}} = 7,26 \text{ ppm (s, 5 H)}$$

$$\delta_{\text{CH-O}} + \delta_{\text{CH}_2\text{O}} = 3,72 \text{ ppm (m, 3 H)}$$

$$\delta_{\text{ArCH}_2} = 2,62 \text{ ppm (t, J= 6,7 Hz, 2 H)}$$

$$\delta_{\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}} = 2,08\text{-}1,22 \text{ ppm (m, 8 H)}$$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)	m/e	J(%)
104	100,0	105	10,2	72	4,4	144	3,2
71	96,8	55	7,5	39	4,3	172	3,2
43	36,5	65	6,4	42	4,2	190	3,1
91	20,5	131	5,9	92	3,8		
41	17,2	84	5,4	117	3,2		

Phenyl-propyl-malonsäure-dimethylester

wurde durch Alkylierung des Phenylmalonsäurediethylesters (Merck-Schuchardt) in absolutem Methanol mit Propylbromid hergestellt. Dazu wurden 6 g Natrium in 250 ml absolutem Methanol gelöst und anschließend 59 g (250 mMol) Phenylmalonester zugetropft. Nach Zugabe von 35 g (284 mMol) Propylbromid kochte man die Lösung sechs Stunden am Rückfluß, wobei sich ein weißer Niederschlag von Natriumbromid bildete. Das Reaktionsgemisch wurde nun am Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt und anschließend mit 500 ml Ether versetzt.

Nach Zugabe von 500 ml gesättigter, wässriger Natriumchlorid-Lösung bildeten sich zwei Phasen, die getrennt wurden. Die wässrige Phase wurde noch mehrmals ausgeethert, die vereinigten etherischen Extrakte wurden neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt worden waren, reinigte man das Produkt destillativ. Dabei wurden zusätzlich 40 % Ausgangsester und 20 % Phenylelessigsäuremethylester gewonnen.

Reinausbeute: 22 g (88 mMol) entspr. 35 % d.Th.

Physikalische Eigenschaften: weiße Kristalle;

Fp = 39 °C; Kp₁₀ = 170 - 173 °C

(Lit.¹⁷¹): Kp₂₀ vom Diethylether = 174 °C)

Reinheit (GC): 97,2 %

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃):

δ_{ArH} = 7,34 ppm (s, 5 H)

δ_{COOCH₃} = 3,68 ppm (s, 6 H)

δ_{C-CH₂-C₂} = 2,27 ppm (t, J=7,7 Hz, 2 H)

δ_{C₂-CH₂-C} = 1,20 ppm (m, 2 H)

δ_{CH₃} = 0,88 ppm (t, J=7,4 Hz, 3 H)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	J(%B)	m/e	J(%B)	m/e	J(%B)	m/e	J(%B)
176	100,0	121	43,2	103	26,8	190	14,2
131	97,8	191	32,2	105	21,9	218	3,7
208	61,7	117	32,2	77	19,1	250	2,7
91	46,4	59	30,0	145	16,4	221	1,1
177	45,3	73	29,5	149	15,8		

8.5 Reaktionsansätze

8.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Reaktionsansätze

In das sorgfältig getrocknete und mit Argon gespülte Reaktionsgefäß, das mit Magnetührer, Rückflußkühler, Tropftrichter, Argonanschluß und Quecksilberüberdruckventil versehen ist, wird unter leichtem Argongegenstrom das Lithiumpulver (Metallgesellschaft AG) zugegeben. Durch Zurückwägen des Vorratsgefäßes wird die eingesetzte Menge bestimmt. Nun gibt man soviel trockenen, argongesättigten Diethylether zu, daß das Lithiumpulver vollständig benetzt ist und ein Umrühren möglich ist. In den Tropftrichter füllt man nun unter Argongegenstrom eine etherische Lösung der berechneten Menge an Ausgangsbromid und tropft etwa 3 % davon in den Reaktionskolben. Nachdem dieser mit Hilfe eines Kühlbades auf -25°C bis -30°C gebracht wurde, wird die Lösung des Bromids unter starkem Rühren langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe rührt man noch weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend erfolgt die Zugabe des Aktivierungsmittels (THF oder TMEDA).

Bei den Ansätzen im Kernresonanzröhrchen, die in der Mikroapparatur nach Maercker und Weber^{101, 102)} mit Kühlmantel und Spiralrührer durchgeführt werden, wird analog verfahren. Dabei wird die Lösung des Bromides in deuteriertem Diethylether mit Hilfe einer gasdichten Hamilton-Spritze durch ein Septum zugegeben.

8.5.2 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Benzylolithiumorganylen durch Etherspaltung^{63, 64)}

Stabilisierte Lithiumorganyle lassen sich durch Spaltung der entsprechenden Alkylether mit elementarem Lithium herstellen. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel arbeitet man mit einer Eis-Kochsalz-Kühlung bei -15°C . In Diethylether spaltet man die Ether dagegen am besten bei Rückflußtemperatur. Man legt etwa drei Mol

Lithiumpulver mit etwas Lösungsmittel vor und gibt 10 % des Ausgangsethers zu. Meist läßt nach etwa fünf Minuten die intensive rote Farbe der stabilisierten Lithiumorganyle ein Anspringen der Reaktion erkennen. Falls die Reaktion nicht anspringt, läßt sich die Reaktion durch Zugabe einer kleinen Menge Biphenyl starten. Nun wird eine Lösung des Ausgangsethers unter Rühren langsam bei der entsprechenden Temperatur zugetropft. Nach Zugabe rührt man noch weitere 10 Minuten bei Rückflußtemperatur.

8.5.3 Allgemeine Vorschriften zur Aufarbeitung der Reaktionslösungen

8.5.3.1 Carboxylierung

Der Vorteil bei der Carboxylierung der Ansätze liegt darin, daß die Umsetzungsprodukte leicht von den Neutralsubstanzen abgetrennt werden können. Ein wesentlicher Nachteil ist jedoch, daß die lithiumorganischen Verbindungen nicht quantitativ mit Kohlendioxid reagieren. Dadurch wird die quantitative Auswertung der Ansätze relativ ungenau.

Allgemeine Vorschrift zur Carboxylierung der Reaktionslösung

In einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gespülten Kolben mit Magnetrührer werden etwa 200 ml absoluter Diethylether vorgelegt. Durch den Kolben wird nun ein Strom von sorgfältig getrocknetem Kohlendioxid (Molekularsieb 4 Å) geleitet, wobei man den Kolben mit flüssigem Stickstoff kühlt. Dadurch kondensiert das Kohlendioxid rasch in den Ether und man erhält eine gallertige Masse. Man hält diese Mischung mit einem Kühlbad auf -70°C und tropft die zu carboxylierende Lösung durch einen Teflonschlauch zügig in diese heftig gerührte Mischung. Man läßt das überschüssig Kohlendioxid bei Raumtemperatur durch ein Quecksilberüberdruckventil entweichen und arbeitet dann auf. Die Säurefraktion wird anschließend zur gaschromatographischen Analyse mit Diazomethan verestert.

8.5.3.2 Silylierung

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Silylierung der Reaktionslösung

Man tropft bei Raumtemperatur unter Argon langsam ein Mol frisch destilliertes Trimethylchlorsilan in die heftig gerührte Reaktionslösung, wobei die Lösung zum schwachen Sieden kommt. Nach 15 minütigem Rühren wird das Reaktionsgemisch mit wässriger gesättigter Natriumchloridlösung hydrolysiert und die etherische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten etherischen Phasen werden neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet.

8.5.4 Beschreibung der Versuche

zu Kap. 6.1.1

1. Ansatz mit 2-Phenylethyllithium (60) in undeuterten Lösungsmitteln (im Kolben)

Ansatz: 46,3 g (0,25 Mol) 2-Phenylethylbromid (77)
 4,1 g (0,59 Mol) Lithium
 100 ml Diethylether

Ein Drittel dieses Ansatzes im 250 ml-Kolben wurde mit 8 ml THF aktiviert. Die Aufarbeitung erfolgte 20 Stunden nach Zugabe von THF durch Silylierung.

2. Ansatz mit 2-Phenylethyllithium (60) in deuteriertem THF (im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 258 mg (1,5 mMol) 2-Phenylethylbromid (77)
 26 mg (3,7 mMol) Lithium
 600 μ l THF-d₈

Die Aufarbeitung erfolgte 15 Tage nach Herstellung der Probe durch Silylierung.

zu Kap. 6.1.2

1. Ansatz mit 3-Phenylpropyllithium (44) in Diethylether (im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 247 mg (1,2 mMol) 3-Phenylpropylbromid (121)
 24 mg (3,4 mMol) Lithium
 500 μ l Diethylether

Die Probe wurde eine Woche im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen und anschließend hydrolysiert.

2. Ansatz mit 3-Phenylpropyllithium (44) in Et₂O/THF
 (im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 235 mg (1,2 mMol) 3-Phenylpropylbromid (121)
 27 mg (3,8 mMol) Lithium
 400 μ l Diethylether
 200 μ l (2,5 mMol) THF

Das NMR-Röhrchen wurde sofort nach der Zugabe von THF abgeschmolzen und zwei Wochen später hydrolysiert.

Die Analyse dieser beiden Proben ist im Kapitel 6.1.2.3.1 beschrieben.

3. Ansatz mit 3-Phenylpropyllithium (44) in THF
 (im Kolben)

Ansatz: 20,0 g (0,10 Mol) 3-Phenylpropyllithium (121)
 1,7 g (0,24 Mol) Lithium
 200 ml THF

Der Ansatz wurde im 500 ml Kolben bei - 40 °C durchgeführt. Nach 10 Minuten und nach zwei Tagen wurden jeweils 50 ml-Proben hydrolysiert, außerdem wurden nach zwei Tagen und nach zwei Wochen jeweils 50 ml carboxyliert.

Die gaschromatographische Analyse des Ansatzes ist in Kapitel 6.1.2.3.2 beschrieben.

4. Ansatz mit 3-Phenylpropyllithium (44) in Et₂O-d₁₀/TMEDA
 (im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 260 mg (1,3 mMol) 3-Phenylpropylbromid (121)
 22 mg (3,1 mMol) Lithium
 500 μ l Diethylether-d₁₀
 400 μ l (2,9 mMol) TMEDA

Fünf Tage nach Zugabe von TMEDA wurde der Ansatz im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen mit Trimethylchlorsilan aufgearbeitet.

Die gaschromatographische Analyse des Ansatzes ist in Kapitel 6.1.2.3.3 beschrieben.

zu Kap. 6.1.3

1. Ansatz mit 4-Phenylbutyllithium (62) in Et₂O/THF
(im Kolben)

Ansatz:	31,0 g (0,15 Mol)	4-Phenylbutylbromid (<u>192</u>)
	2,2 g (0,31 Mol)	Lithium
	50 ml	Diethylether
	24,4 ml (0,3 Mol)	THF

Aus dem Ansatz im 250 ml-Kolben wurden jeweils vor THF-Zugabe, 3 Minuten nach und 3 Stunden nach THF-Zugabe eine 20 ml-Probe entnommen und carboxyliert.

Die gaschromatographische Analyse der veresterten Säurefraktionen ist in Kap. 6.1.3.2.1 beschrieben.

2. Ansatz mit 4-Phenylbutyllithium (62) in Et₂O-d₁₀/THF-d₈
(im NMR-Röhrchen)

Ansatz:	40 mg (0,188 mMol)	4-Phenylbutylbromid (<u>192</u>)
	10 mg (1,4 mMol)	Lithium
	600 µl	Diethylether-d ₁₀
	350 µl (4,27 mMol)	THF-d ₈

Der Ansatz wurde eine Stunde nach Zugabe von THF-d₈ silyliert. Die gaschromatographische Analyse ist in Kapitel 6.1.3.2.2 beschrieben.

zu Kap. 6.1.4

Die Angaben zu den beiden Ansätzen sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

zu Kap. 6.1.5.1

Für beide Ansätze wurde ein äquimolares Gemisch der vier bisher verwendeten Phenylalkylbromide 77, 121, 192 und 5-Phenylpentylbromid verwendet.

1. Ansatz mit den vier Ausgangsverbindungen 60, 44, 62 und 166
(im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 422 mg (2,05 mMol) des Bromidgemisches
36 mg (5,1 mMol) Lithium
700 μ l Diethylether-d₁₀
330 μ l (4,0 mMol) THF-d₈

Der Ansatz wurde eine Stunde nach THF-Zugabe silyliert.

2. Ansatz mit den vier Ausgangsverbindungen 60, 44, 62 und 166
(im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 403 mg (1,95 mMol) des Bromidgemisches
39 mg (5,6 mMol) Lithium
650 μ l Diethylether-d₁₀
320 μ l (3,9 mMol) THF-d₈

Der Ansatz wurde 5 Tage nach THF-Zugabe silyliert.

zu Kap. 6.1.5.2

Ansatz mit 2-Phenylethyllithium (60) und 3-Phenylpropyllithium (44)
(im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 185 mg (1,0 mMol) 2-Phenylethylbromid (77)
199 mg (1,0 mMol) 3-Phenylpropylbromid (121)
600 μ l Diethylether-d₁₀
300 μ l (2,4 mMol) TMEDA

Einen Tag nach Zugabe von TMEDA wurde der Ansatz mit Trimethyl-chlorsilan aufgearbeitet.

zu Kap. 6.3.2

Ansatz mit Benzhydryllithium (295) und Ethylen in THF

Ansatz: 20,0 g (0,1 Mol) Benzhydrylmethylether
2,1 g (0,3 Mol) Lithium
60 ml THF
1 ml verflüssigtes Ethylen

Der Ansatz wurde bei 77,4 °K (fl. N₂) in ein dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen und zwei Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach Silylierung ergab sich folgende Zusammensetzung:

$(C_6H_5)_2 CH-Si(CH_3)_3$	:	57,1 %
$(C_6H_5)_2 CH_2$	:	3,6 %
$(C_6H_5)_2 CH-C_2H_5$	:	15,8 %
$(C_6H_5)_2 CH-C_4H_9$	:	6,1 %
$(C_6H_5)_2 CH-C_6H_{13}$	:	4,4 %
$(C_6H_5)_2 CH-C_8H_{17}$	:	3,3 %
$(C_6H_5)_2 CH-C_{10}H_{21}$	:	2,4 %
$(C_6H_5)_2 CH-CH (C_6H_5)_2$	:	2,8 %
$(C_6H_5)_2 CH \begin{array}{l} \diagup C_4H_9 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array}$	:	2,0 %
$(C_6H_5)_2 CH \begin{array}{l} \diagup C_4H_9 \\ \diagdown C_4H_9 \end{array}$	:	1,2 %
$(C_6H_5)_2 CH \begin{array}{l} \diagup C_4H_9 \\ \diagdown C_6H_{13} \end{array}$	:	0,8 %
$(C_6H_5)_2 CH \begin{array}{l} \diagup C_4H_9 \\ \diagdown C_8H_{17} \end{array}$	:	0,5 %

Ansatz mit 3,3 Diphenylpropyllithium (294) in Et_2O-d_{10}
(im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 275 mg (1 m Mol) 3,3-Diphenylpropylbromid (293)
23 mg (3,3m Mol) Lithium
600 μ l Diethylether- d_{10}

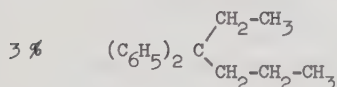
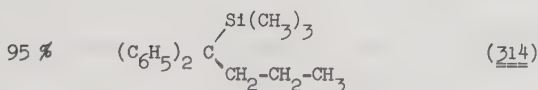
Der Ansatz wurde sofort nach der kernresonanzspektroskopischen
Untersuchung silyliert.

zu Kap. 6.3.3

Ansatz mit 3,3-Diphenylhexyllithium (308) in Diethylether-d₁₀
(im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 280 mg (0,9 mMol) 3,3-Diphenylhexylbromid
19 mg (2,7 mMol) Lithium
600 µl Diethylether-d₁₀

Nach Aufnahme des Kernresonanzspektrums (die chemischen Verschiebungen entsprechen den Werten in Tabelle 34) wurde die Probe silyliert:



zu Kap. 6.3.4

Ansatz mit undeutertem 4,4-Diphenylbutyllithium (72)
(im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 98 mg (0,34 mMol) 4,4-Diphenylbutylbromid
10 mg (1,4 mMol) Lithium
500 µl Diethylether-d₁₀
150 µl (1,8 mMol) THF-d₈

Die Probe wurde 20 Minuten nach THF-d₈-Zugabe silyliert.

Ansatz mit einem 1:1 Gemisch von undeutertem (72) und dem spezifisch deuterierten 4,4-Diphenylbutyllithium (71). Es wurde ein äquimolares Gemisch der beiden Ausgangsbromide hergestellt.
(im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 157,7 mg (0,543 mMol) des Bromidgemisches
10 mg (1,4 mMol) Lithium
500 µl Diethylether-d₁₀
100 µl (1,2 mMol) THF-d₈

Der Ansatz wurde eine halbe Stunde nach THF-d₈-Zugabe silyliert.

zu Kap. 6.3.5

Ansätze mit 5,5-Diphenylpentyllithium (305)

(im NMR-Röhrchen)

a) Ansatz in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}$

290 mg (0,96 mMol) 5,5-Diphenylpentylbromid (317)

18 mg (2,6 mMol) Lithium

600 μl Diethylether-d₁₀

Der Ansatz wurde 10 Tage kernresonanzspektroskopisch verfolgt.

b) Ansatz in $\text{Et}_2\text{O-d}_{10}/\text{THF-d}_8$

265 mg (0,87 mMol) 5,5-Diphenylpentylbromid (317)

19 mg (2,7 mMol) Lithium

500 μl Diethylether-d₁₀

150 μl (1,8 mMol) THF-d₈

Der Ansatz wurde zwei Tage nach Zugabe von THF-d₈ im NMR-Röhrchen silyliert.

zu Kap. 6.3.6

Ansatz mit den beiden Ausgangsverbindungen 72 und 305

Es wurde ein äquimolares Gemisch der beiden Ausgangsbromide verwendet.

(im NMR-Röhrchen)

Ansatz: 310 mg (1,05 mMol) des Bromidgemisches

18 mg (2,6 mMol) Lithium

600 μl Diethylether-d₁₀

180 μl (2,2 mMol) THF-d₈

13 Minuten nach Zugabe von THF-d₈ wurde der Ansatz mit Trimethyl-chlorsilan aufgearbeitet.

zu Kap. 6.3.7

Ansatz mit 2-Fluorenylethyllithium (326)

(im Kolben)

22 g (80 mMol)	2-Fluorenylethylbromid
1,6 g (230 mMol)	Lithium
100 ml	Diethylether

Ansatz mit 3-Fluorenylpropyllithium (327)

(im Kolben)

19 g (66 mMol)	3-Fluorenylpropylbromid
1,5 g (210 mMol)	Lithium
100 ml	Diethylether

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) E. Grovenstein Jr., J. Amer. Chem. Soc. 79, 4985 (1957);
83, 412 (1961); 89, 1852 (1967).
- 2) H.E. Zimmerman u. F.J. Smentowski, J. Amer. Chem. Soc.
79, 5455 (1957).
- 3) E. Grovenstein Jr., J. A. Beres, Y.-M. Cheng u. J.A. Pegolotti,
J. Org. Chem. 37, 1281 (1972).
- 4) M.S. Silver, P.R. Shafer, J.E. Nordlander, C. Rüchardt und
J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2646 (1960).
- 5) A. Maercker u. J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1742 (1966).
- 6) J.C. Lockhardt, 'Redistribution Reaktionen', Acad. Press.,
New York, 1970, S. 32 ff.
- 7) T.L. Brown, D.W. Dickerhoof u. D.A. Bafus, J. Amer. Chem. Soc.
84, 1371 (1972).
- 8) E. Weiss u. G. Hencken, J. Organometal. Chem. 21, 197 (1970).
- 9) T.L. Brown, Adv. Organometallic Chem. 3, 365 (1965).
- 10) T.L. Brown, R.L. Gerteis, D.A. Bafus u. J.A. Ladd, J. Amer.
Chem. Soc. 86, 2135 (1964).
- 11) D. Margerison u. J.P. Newport, Trans. Faraday Soc. 59, 2058 (1963).
- 12) S. Bywater u. D.J. Worsfold, J. Organometal. Chem. 10, 1 (1967).
- 13) M. Weiner, C. Vogel u. R. West, Inorg. Chem. 1, 654 (1962).
- 14) T.L. Brown, Accounts Chem. Res. 1, 23 (1968).
- 15) W.H. Glaze u. C.H. Freeman, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7198 (1969).
- 16) R. Waak u. P. West, J. Organometal. Chem. 5, 188 (1966).
- 17) H.L. Lewis u. T.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4664 (1970).
- 18) P. West u. R. Waak, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4395 (1967).
- 19) T.L. Brown, R.L. Gerteis, D.A. Bafus u. J.A. Ladd,
J. Amer. Chem. Soc. 86, 2135 (1964).
- 20) L.M. Seitz u. T.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2174 (1966).

- 21) G. Wittig, F.J. Meyer u. G. Lange,
Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951).
- 22) R.P. Quirk u. D.E. Kester, J. Organometal. Chem. 127, 111 (1977).
- 23) B.J. Wakefield, 'The Chemistry of Organolithium Compounds',
Pergamon Press, Oxford, 1974, S. 9.
- 24) M. Schlosser, J. Organometal. Chem. 8, 9 (1967).
- 25) C. Agami, Bull. Soc. Chim. France 1970, 1619.
- 26) G.G. Eberhardt u. W.A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964).
- 27) J.N. Hag, J.F. Mc. Cabe u. J.C. Robb, Trans. Faraday Soc.
68, 1 (1972).
- 28) E.O. Forster u. A.W. Langer Jr. in A.W. Langer (Ed.),
'Polyamin-Chelated Alkali Metal Compounds', Amer. Chem.Soc.,
Washington, D.C., 1974, S. 131 ff.
- 29) A.W. Langer in: loc. cit. 28), S. 4.
- 30) M. Schlosser, 'Polare Organometalle', Springer Verlag,
Berlin, 1973, S. 130.
- 31) T. Holm, Acta Chem. Scand. B 32, 162 (1978).
- 32) loc. cit. 30) S. 109.
- 33) loc. cit. 30) S. 147.
- 34) H. Gilman, F.W. Moore u. O. Baine, J. Amer. Chem. Soc.
63, 2479 (1941).
- 35) E. Grovenstein, Jr., Angew. Chem. 90, 331 (1978);
E. Grovenstein u. G. Wentworth, J. Amer. Chem. Soc. 89,
1852 (1967).
- 36) E. Grovenstein, Jr. u. R.E. Williamson, J. Amer. Chem. Soc. 97,
646 (1975).
- 37) L. Loschmann u. D. Lim, J. Organometal.Chem. 28, 153 (1971).
- 38) M. Szwarc in: M. Szwarc (Ed.), 'Ions and Ion Pairs in Organic
Reaktionen', Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1972, S. 1 ff.

- 39) A. Maercker u. W. Demuth, Angew. Chem. 85, 90 (1973);
A. Maercker u. W. Demuth, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1909.
- 40) G. Köbrich u. A. Schrader, Angew. Chem. 85, 916 (1973).
- 41) J. Troesch, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1974.
- 42) D. Wittenberg u. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2677 (1958).
- 43) Dreyer, Org. Synth. Coll. Vol. 1, 306 (1941).
- 44) S. Searles, J. Amer. Chem. Soc. 73, 124 (1951).
- 45) R.G. Pearson, 'Hard and Soft Acids and Bases',
Dowden, Hutschingson und Ross, Inc., Stroudsburg, Penn., 1973.
- 46) A. Rembaum, S.-P. Siao u. N. Indictor, J. Polymer. Sci. 56,
S 17 (1962).
- 47) A. Maercker u. W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem. 747, 70 (1971);
W. Theysohn, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1970.
- 48) A.W. Langer, Trans. N.Y. Acad. Sci. 27, 741 (1965).
- 49) K. Ziegler, F. Crössman, H. Kleiner u. O. Schäfer, Liebigs Ann.
Chem. 473, 1 (1929).
- 50) H.L. Hsieh u. A.V. Tobolsky, J. Polymer Sci. 25, 245 (1957).
- 51) K. Ziegler u. H.G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 195 (1950).
- 52) G.G. Eberhardt u. W.A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964).
- 53) G.G. Eberhardt u. W.R. Davis, J. Polymer Sci., Part A, 3, 3735
(1965).
- 54) P.D. Bartlett, S. Friedman u. M. Stiles, J. Amer. Chem. Soc.
75, 1771 (1953).
- 55) P.D. Bartlett, S.J. Tauber u. W.P. Weber, J. Amer. Chem. Soc.
91, 6362 (1969).
- 56) A. Maercker u. W. Theysohn, Liebigs Ann. Chem. 759, 138 (1972).
- 57) A. Maercker u. J. Troesch, J. Organometal. Chem. 102, C 1 (1975).

- 58) V. Mark u. H. Pines, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5946 (1956).
- 59) A.H. Veefkind, F. Bickelhaupt u. G.W. Klumpp, Rec. Trav. Chim. 88, 1058 (1969).
- 60) V.N. Drozd, Yu.A. Ustynyuk, M.A. Tsel'eva u. L.B. Dimitriev, Zhur. Obshch. Khim. 39, 1991 (1969), [Chem. Abstr. 72, 31877g (1970)].
- 61) E.A. Hill, H.G. Richey, Jr. u. T.C. Rees, J. Org. Chem. 28, 2162 (1963).
- 62) K. Ziegler u. H. Colonius, Liebigs Ann. Chem. 479, 135 (1930).
- 63) K. Ziegler u. F. Thielmann, Ber. dtsch. Chem. Ges. 56, 1740 (1923).
- 64) K. Ziegler u. B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 437, 227 (1924).
- 65) J. Sauer u. W. Braig, Tetrahedron Lett., 1969, 4275.
- 66) J.F. Garst u. P.W. Hart, Chem. Comm. 1975, 215.
- 67) H.M. Walbrosky u. M.S. Arnoff, J. Organometal. Chem. 4, 418 (1965).
- 68) M.E.H. Howden, A. Maercker, J. Burdon u. J.D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1732 (1966).
- 69) H.W.H.J. Bodewitz, C. Blomberg u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1972, 281; Tetrahedron 29, 719 (1973).
- 70) H.F. Ebel, 'Die Acidität der C-H-Säuren', G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1969, S. 45 ff;
D.J. Cram, 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, New York, 1965.
- 71) T.V. Talalaeva u. K.A. Kocheshkov, Izvest. Acad. Nauk. SSSR, Ser. Khim 1973, 392, [Chem. Abstr. 48, 63906 (1954)].
- 72) R.A. Abramovitch u. G.A. Poulton, J. Chem. Soc. (B), 1967, 267.
- 73) B.T. Gröbel u. D. Seebach, Chem. Ber. 110, 852 (1977).
- 74) J. Hartmann u. M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59, 457 (1976).
- 75) N. Cuvigny u. H. Normant, Compt. rend. 265, C 245 (1967).
- 76) P.T. Lansberg u. F.J. Caridi, Chem. Comm. 1970, 714.
- 77) H. Gilman u. T.S. Soddy, J. Org. Chem. 22, 1715 (1957).

- 78) A. Hirsch u. D.G. Orphanos, J. Heterocyclic Chem. 3, 38 (1966).
- 79) loc. cit. 23), S. 28.
- 80) D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc. 1954, 179.
- 81) R.A. Benkeser, A.E. Trevillgan u. J. Hooz, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4971 (1962).
- 82) D.A. Shirley, J.R. Johnson, Jr. u. J.D. Hendrix, J. Organometal. Chem. 11, 209 (1968).
- 83) G.E. Coates u. M. Wade, 'Organometallic Compounds', Vol. 1, 'The Main Group Elements', Menthen, London, 1967.
- 84) A.J. Chalk u. T.J. Hoozeboom, J. Organometal. Chem. 11, 615 (1968).
- 85) C.B. Broaddus, J. Org. Chem. 35, 10 (1970).
- 86) G. Gau, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 1942.
- 87) C.G. Screttas, J.F. Estham u. C.W. Kamienski, Chimia 24, 109 (1970).
- 88) W.N. Smith in: loc. cit. 28), S. 33.
- 89) T.F. Crimmins u. E.M. Rather, J. Org. Chem. 43, 2170 (1978).
- 90) R. West u. P.C. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2658 (1968).
- 91) H.R. Reich u. J.R. Reich, J. Org. Chem. 40, 2248 (1975).
- 92) G. Fritz u. U. Finke, Z. anorg. allg. Chem. 430, 137 (1977).
- 93) K. Mislow, E.W. Turnblom u. R.J. Boetcher, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1766 (1975).
- 94) E. Grovenstein Jr. u. S. Akabori, J. Amer. Chem. Soc. 97, 4620 (1975).
- 95) M. Daney, B. Labrande, R. Lapouyade u. H. Bouas-Laurent, J. Organometal. Chem. 159, 385 (1978).
- 96) D.H. Barton, J.M. Beaton, L.E. Geller u. M.M. Pechet, J. Amer. Chem. Soc. 82, 2640 (1960); 83, 4076 (1961).
- 97) H. Itzel u. H. Fischer, Tetrahedron Lett. 1975, 563.
- 98) N.A. Kuz'mina, E.C. Chukovskaya u. R.K. Freidlina, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1976, 315.

- 99) H. Pines, Acc. Chem. Res. 7, 155 (1974).
- 100) M. Passlack, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1975.
- 101) A. Maercker u. K. Weber, Liebigs Ann. Chem. 756, 43 (1972).
- 102) 'Information Nr. 25' der Otto Fritz GmbH, Normschliff-Aufbaugeräte, 6238 Hofheim am Taunus.
- 103) G. Fraenkel, Sh. Dayagi u. S. Kobayashi, J. Phys. Chem. 72, 953 (1968).
- 104) K. Takahashi, M. Takaki u. R. Asami, Org. Magn. Res. 3, 539 (1971).
- 105) U.R. Sandel u. H.H. Freeman, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2328 (1963).
- 106) R. Stumpe, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1977, S. 133.
- 107) F. Freijee, G. Schat, R. Mierop, C. Blomberg u. F. Bickelhaupt, Heterocycles 7, 237 (1977).
- 108) U. Schöllkopf in Houben-Weyl (Ed.) 'Methoden der Organ. Chemie' Band 13/1, Thieme Verlag, Stuttgart, 1970, S. 134.
- 109) K. Takahashi, M. Takaki u. R. Asami, J. Phys. Chem. 75, (1971).
- 110) G. Fraenkel, J.G. Russel u. Y.-H. Chen, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3208 (1973).
- 111) J.A. Ladd, Spektrochimica Acta 22, 1157 (1966).
- 112) J.A. Ladd u. J. Parker, J. Chem. Soc., Daltons Transact. 1972, 930.
- 113) W. Brügel, T. Ankel u. F. Krückeberg, Z. Elektrochem. 64, 1121 (1960).
- 114) P.L.F. Chang u. D.C. Dittmer, J. Org. Chem. 34, 2791 (1969).
- 115) A. Maercker, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg, 1968, S. 77.
- 116) R. Brandt u. C. Djerassi, Helv. Chimica Acta 51, 1750 (1968).
- 117) H.E. Burdick u. H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 56, 438 (1934).
- 118) D.F. De Tar u. C. Weiss, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4296 (1956).

- 119) R.C. Weast (Ed.), 'Handbook of Chemistry and Physics' 57. Ausgabe, CRC-Press, Cleveland, Ohio 1976, S. F 215.
- 120) M. Eckers, Hausarbeit der Fachprüfung für das Lehramt an Gymnasien, Gesamthochschule Siegen, 1977.
- 121) S. Durmaz, J. Organometal. Chem. 9, 373 (1967).
- 122) C. Eaborn, R. Eidenschink, M. Jackson u. D. Walton, J. Organometal. Chem. 101, C 40 (1975).
- 123) L.H. Sommer, G.M. Goldberg, E. Dorfman u. F.C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1083 (1946).
- 124) J.L. Speier, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1003 (1952).
- 125) L.H. Sommer, R.E. van Strien u. F.C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3056 (1945).
- 126) H.E. Zimmerman u. A. Zweig, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1196 (1961).
- 127) H.P. Fischer, E. Kaplan u. P.N. Neuenschwander, Chimia 22, 338 (1968).
- 128) W. Benz, 'Massenspektrometrie organischer Verbindungen' Akad. Verl. Ges. Frankfurt a.M. 1969, S. 288 ff.
- 129) J.A. Dixon, P.A. Gwinner u. D.C. Lini, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1379 (1965).
- 130) loc. cit. 128) S. 166 ff;
B. King, J. Chem. Phys. 42, 3526 (1965).
- 131) J.H. Beynon, R.A. Saunders u. A.E. Williams, 'The Mass Spectra of Organic Molecules', Elsevier Publishing Company, New York 1968, S. 420;
N.Ya. Chernyak, R.A. Khmel'nitskii, T.V. D'yakova u. V.M. Vdovin, Zh. Obshch. Khim. 36, 96 (1966), [Chem. Abstr. 68, 12275 k (1967)].
- 132) W.P. Weber, R.A. Felix u. A.K. Willard, Tetrahedron Lett. 1970, 907.
- 133) W.P. Weber, A.K. Willard u. H.G. Boettger, J. Org. Chem. 36, 1620 (1971).
- 134) G.A. Olah, Angew. Chem. 12, 194 ff. (1973); G.A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. 94, 808 (1972).

- 135) G. Hesse; J. Daniel u. G. Wohlleben, Angew. Chem. 64, 103 (1952).
- 136) R. Kaiser, 'Chromatographie in der Gasphase', Bd. 4, 2
'Quantitative Auswertung', Bibliographisches Institut, Mannheim, 1969.
- 137) Houben-Weyl, 'Methoden der org. Chemie' Bd. 5/4, Georg Thieme
Verlag, Stuttgart, 1960, S. 390.
- 138) Organikum, 13. Auflage, VEB Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, 1974,
S. 549.
- 139) Normant, Compt. rend. 226, 733 (1948).
- 140) H.F. Carter, J. biol. Chem. 108, 619 (1935).
- 141) R. Wild u. M. Hesse, Helv. Chim. Acta, 57, 452 (1974).
- 142) L.V. Nifant'eva u. O.N. Vlasow, Khim-Farm.Zh. 2, 25 (1968),
[Chem. Abstr. 69, 86495z (1969)].
- 143) G. Wittig u. W. Happe, Liebigs Ann. Chem. 557, 216 (1947).
- 144) C.R. Noller, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 203 u. 835 (1955).
- 145) B. Carlmalin, M. Persson, S. Ross, N. Stjernström u. S. Ögren,
Acta Pharm. Suec. 12, 173 (1975).
- 146) Pretsch, Clerc, Seibl u. Simon, 'Strukturaufklärung organischer
Verbindungen', Springer-Verlag, Berlin, 1976, S. C 10.
- 147) J. Lagerew, Zh. Obshch. Khim. 6, 1766 (1936) [Chem. Abstr. 31, 4308g (1937)].
- 148) L.F. Fieser, M.T. Leffler et al., J. Amer. Chem. Soc. 70,
3200 (1948).
- 149) J.H. Gilman u. B.T. Gas, J. Org. Chem. 28, 1725 (1963).
- 150) U. Schöllkopf in Houben-Weyl, 'Methoden der org. Chem. Bd. 13/1,
Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1970, S. 106;
F.M. Beringer, J.A. Farr u. S. Sands, J. Amer. Soc. 75, 3986
(1953).
- 151) E.E. Dreger, Org. Synth. Coll. Vol. 1, 306 (1941).
- 152) H. Gilman u. A.H. Haubein, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1515 (1944).

- 153) E.J. Greenhow, E.N. White u. M.D. Mc.Neil
J. Chem. Soc. 1951, 2848.
- 154) E.J. Greenhow u. M.D. Mc.Neil, J. Chem. Soc. 1956, 3204.
- 155) loc. cit. 138) S. 223.
- 156) F. Straus u. A. Berkow, Liebigs Ann. Chem. 401, 152 (1913).
- 157) P. Pfeifer u. H. Blanc, J. prakt. Chem. 153, 242 (1939).
- 158) W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 479, 42 (1930).
- 159) K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 551, 183 (1942).
- 160) J.L. Speier, J.A. Webster u. G.H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc.
79, 974 (1957);
L.F. Cason u. H.G. Brooks, J. Org. Chem. 19, 1278 (1954).
- 161) M.C. Musolt u. J.C. Speier, J. Org. Chem. 29, 2519 (1964).
- 162) C.G. Overberger, J.H. Saunders, R.E. Allen u. R. Gander,
Org. Synth. Coll. Vol. 3, 200 (1955).
- 163) C.G. Overberger u. J.H. Saunders, Org. Synth. Coll. Vol. 3,
204 (1955).
- 164) loc. cit. 138), S. 317.
- 165) J.H. Brown u. C.S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1175 (1937).
- 166) R.G. Severson u. R.J. Rosscup, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4552 (1954).
- 167) C. Biran, N. Duffaut, J. Dunogues u. R. Calas,
J. Organometal. Chem. 91, 279 (1975).
- 168) J.W. Ryan u. J.L. Speier, J. Org. Chem. 24, 2052 (1959);
Sh.Nozakura Bull. Chem. Soc. Japan 29, 784 (1956).
- 169) loc. cit. 138), S. 504.
- 170) H.E. Burdick u. H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 56, 440 (1934).
- 171) W.R. Boon, H.C. Carrington, N. Greenhalgh u. C.H. Vasey,
J. Chem. Soc. 1954, 3263.

LEBENS LAUF

Michael Passlack

Geboren am 7. Juni 1949 in Hochdorf, Kreis Esslingen, als deutscher Staatsbürger, verheiratet seit 11. April 1974 mit Heide Lore Passlack (geborene Schultheis)

Eltern:	Karl-Werner Passlack, Dipl.-Ing. Doris Passlack (geborene Ruhl)
Volksschule:	1955 - 1956 in Stuttgart 1956 - 1959 in Erlangen
Gymnasium:	1959 - 1968 in Erlangen Marie-Therese-Gymnasium, neusprachlicher Zweig, Juli 1968 Abitur
Studium:	Studium der Chemie, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, WS 1968 - WS 1975
Prüfungen:	Diplom-Chemiker-Vorprüfung im Juni 1971 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung (mündlicher Teil) im Juli 1974 Diplom im März 1975
Beruf:	Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg vom September 1974 bis März 1975 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Gesamthoch- schule Siegen (Lehrstuhl für Organische Chemie) vom April 1975 bis Februar 1976 Seit Februar 1976 wissenschaftlicher Assistent m.d.V.b. am selben Lehrstuhl

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990